

N° d'ordre :

Présentée
pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

École doctorale : Transferts, dynamique des fluides, énergétique et procédés

Spécialité : Génie des procédés et de l'environnement

Par

Aurélie GUICHARD

**ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION
D'ECHANGEUR COMPACT MULTIFONCTIONNEL
EN REACTION CATALYTIQUE**

Soutenue le 8 novembre 2007 devant le jury composé de :

M.	HOUZELOT J-L.	LSGC, Nancy	Président et Rapporteur
M.	SAULNIER J. B.	LET, Poitiers	Rapporteur
M.	GOURDON C.	LGC, Toulouse	Directeur de thèse
M.	PEERHOSSAINI H.	Ecole Polytechnique de Nantes	Directeur de thèse
M.	COGNET P.	LGC, Toulouse	Membre
M ^{me} .	DELLA VALLE D.	ENITIAA, Nantes	Membre
M ^{me} .	MEILLE V.	LGPC, Lyon	Membre
M.	TOCHON P.	CEA, Grenoble	Membre

Thèse préparée au Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble,

Thèse cofinancée par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME)

A Benoit...

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier le chef de laboratoire Pierre MERCIER.

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde reconnaissance à Patrice TOCHON pour le suivi qu'il a réalisé de ce travail de thèse.

Je suis profondément reconnaissante à Christophe GOURDON et Hassan PEERHOSSAINI qui ont accepté volontiers de diriger cette thèse et qui, malgré l'éloignement, ont su être toujours disponibles et m'ont constamment encouragée dans tout ce que j'ai entrepris au cours de ces trois années, enseignement compris.

Par ailleurs je remercie Jean-Léon HOUZELOT et Jean Bernard SAULNIER pour avoir accepté de rapporter sur ce travail, ainsi que Patrick COGNET, Dominique DELLA VALLE, Valérie MEILLE pour leur participation à ce jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Patrick COGNET, Sébastien ELGUE et David RIBOUL pour leur soutien, leur patience et leurs précieux conseils.

Cette étude n'aurait pas été possible sans le soutien de Valérie MEILLE, du LGPC à Lyon, pour le dépôt catalytique.

J'adresse aussi ma vive reconnaissance à Jean-François FOURMIGUÉ, jamais avare de son temps ni de ses idées pour m'aider, notamment en modélisation, à Patrice CLEMENT, dont les connaissances expérimentales ont été très précieuses, à Gérard MARTIN pour sa patience, à tous les ingénieurs du GRETh qui ont témoigné beaucoup d'intérêt pour mon travail.

Je désire également exprimer ma profonde reconnaissance à « mes » deux stagiaires qui ont participé activement à ma thèse : Florian LEMAIRE pour son ingéniosité expérimentale et Maël BOEN pour sa ténacité face au planning d'essais !

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à SNOOPY, Fabrice et Yves pour leur grand secours face à mon installation expérimentale. Un grand merci également à Olivier SORIANO, Franck CHIARUCCI et Franck HALADJIAN dont les connaissances techniques sont inestimables et qui m'ont beaucoup appris.

Sont associés à ces remerciements tous ceux qui travaillent ou ont travaillé au GRETh pour l'ambiance chaleureuse qui y règne.

Merci à mon mari Benoit pour son soutien indéfectible et sa compréhension...

RESUME

Ce travail a pour objectif de démontrer l'intérêt de l'utilisation de structures d'échangeur compact telles que les ailettes ou les mousses métalliques pour les réactions catalytiques endothermiques gaz / solides.

L'échangeur-réacteur utilisé a tout d'abord été caractérisé d'un point de vue hydrodynamique et thermique. Ce travail a conduit à l'établissement de corrélations spécifiques à chaque structure interne. Le vapo-reformage du méthanol a ensuite été choisi comme réaction modèle afin de tester les performances de l'appareil engagé en réaction catalytique hétérogène. Plusieurs revêtements catalytiques ont été testés et, le choix du catalyseur effectué, une étude en réaction de chaque structure a été réalisée afin de comparer les performances des géométries envisagées.

Enfin, une simulation numérique basée sur un modèle de réacteurs parfaitement agités continus en cascade et tenant compte des phénomènes contrôlant la réaction catalytique hétérogène, a été validée par les études expérimentales. Cette modélisation a permis de dimensionner un prototype d'échangeur-réacteur dans le cadre de l'alimentation d'une pile à combustible pour une automobile.

Mots clés :

Echangeur-réacteur – multifonctionnel - échangeur de chaleur - réacteur catalytique hétérogène – ailettes - mousses métalliques – vapo-reformage du méthanol

ABSTRACT

Process engineering design is based on four principles: compactness, cost, security and environmental compatibility. These principles are well suited with those of sustainable development. In many chemical industrial processes, four main operations are considered: mixing, reaction, heat transfer and separation. Currently, these operations are carried out in separate devices. Thus the purpose of multifunctional heat exchangers is to combine at least two operations in one device. The term heat exchanger- reactor usually includes two processes, the chemical reaction and the heat transfer.

The aim of this study is to demonstrate the interest of using compact heat exchangers (metallic fins or foam) for catalytic reactions in process engineering. In this case, the heat exchanger is designed as a catalytic reactor, so its walls support the catalyst and the wall heat flux controls the rate of reaction.

First, thermal hydraulic phenomena have been experimentally investigated to characterize the heat-exchanger-reactor. This study allows to establish specific correlations for each structure.

Therefore, the hydrogen production by methanol steam reforming has been selected as a model reaction to test performance of heat exchanger-reactor. Several coating techniques have been tested. Then, a systematic study with the chosen catalyst has been done for each structure to compare there chemical performances.

Finally, the development and qualification of a mathematical model based on a series of CSTRs have been carried out to represent and describe the experiments. This modelling has been used to design a heat exchanger-reactor prototype to supply a fuel cell for a car.

Key words :

Heat exchanger-reactor – multifunctional – compact – catalytic reaction – fins – metallic foam – methanol steam reforming

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	V
RESUME	VII
ABSTRACT	VIII
SOMMAIRE	IX
TABLE DES FIGURES	XIII
TABLE DES TABLEAUX	XXI
NOMENCLATURE	XXIII
INTRODUCTION	1
REACTEURS MULTIFONCTIONNELS ET INTENSIFICATION DE PROCEDES.....	3
CONTEXTE DES TECHNOLOGIES ACTUELLES.....	3
1. Mode de fonctionnement	3
2. Les différents types de réacteurs catalytiques hétérogènes.....	4
2.1. Lit fixe.....	5
2.2. Lit mobile.....	6
2.3. Réacteurs avec catalyseur en suspension	6
2.4. Réacteurs structurés	7
3. Comparaison de ces différents types de réacteur.....	7
4. Solutions technologiques envisagées.....	9
OBJECTIFS ET ORGANISATION DE L'ETUDE	10
CHAPITRE 1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES REACTEURS STRUCTURES	13
1. Réacteurs structurés.....	15
1.1. Différents types de réacteurs structurés	16
1.2. Technologies innovantes.....	17
1.3. Synthèse	27
2. Modèles physiques des échanges thermiques et des pertes de pression	29
2.1. Lit fixe.....	29
2.2. Ailettes droites et décalées	32
2.3. Mousses métalliques	39
2.4. Synthèse	44

3. Modèles physiques de la réaction et du transfert dans un solide poreux.....	46
3.1. Principe de fonctionnement.....	46
3.2. Critères pour déterminer l'étape limitante en transfert externe.....	47
3.3. Critères pour déterminer l'étape limitante en transfert interne.....	50
3.4. Compétition réaction – diffusion dans un grain de catalyseur en fonctionnement non isotherme : limitations diffusionnelles internes et externes	53
3.5. Synthèse	53
4. Conclusion	55
 CHAPITRE 2. REACTION CATALYTIQUE MODELE	 57
1. Revue de quelques réactions catalytiques gaz / solides endothermiques	59
1.1. Réactions pour le raffinage du pétrole	60
1.2. Production du gaz de synthèse par reformage du méthane	63
1.3. Production d'hydrogène par vapo-reformage catalytique	64
1.4. Choix de la réaction modèle.....	64
2. Vapo-reformage du méthanol.....	66
2.1. Aspect cinétique.....	66
2.2. Aspect mécanisme.....	71
2.3. Etude de cas : comparaison des cinétiques.....	76
3. Conclusion	82
 CHAPITRE 3. MATERIELS ET METHODES	 83
1. Matériels.....	85
1.1. L'échangeur-réacteur	85
1.2. Inserts.....	87
1.3. Bancs d'essais	90
1.4. Instrumentation	94
2. Méthodes	101
2.1. Protocoles expérimentaux	101
2.2. Procédures de calcul pour l'exploitation des mesures.....	103
3. Dépôt catalytique	109
3.1. Protocole expérimental	109
3.2. Méthode utilisée par Rodrigues <i>et al.</i> (2005).....	110
3.3. Méthode utilisée par Reuse <i>et al.</i> (2004).....	112
3.4. Méthode utilisée par Catillon <i>et al.</i> (2004)	114
3.5. Comparaison des catalyseurs	115
3.6. Tests en lit fixe sur ECOMUL	116
4. Conclusion	125
 CHAPITRE 4. RESULTATS EXPERIMENTAUX	 127
1. Grille d'essais	129
2. Ailettes droites	131
2.1. Etude thermo-hydraulique.....	131
2.2. Etude en réaction chimique.....	139

3. Ailettes décalées	150
3.1. Etude thermo-hydraulique.....	150
3.2. Etude en réaction chimique.....	153
4. Mousses métalliques	162
4.1. Etude thermo-hydraulique.....	162
4.2. Etude en réaction chimique.....	164
5. Lit fixe.....	169
5.1. Etude thermo-hydraulique.....	169
5.2. Etude en réaction chimique.....	172
6. Comparaison des différentes configurations de l'échangeur-réacteur	177
6.1. Comparaison géométrique	177
6.2. Etude thermo-hydraulique.....	178
6.3. Etude en réaction chimique.....	183
7. Conclusion	191
 CHAPITRE 5. MODELISATION	 193
1. Modélisation de l'échangeur-réacteur catalytique	195
1.1. Présentation du système modélisé.....	195
1.2. Equations du modèle	196
2. Confrontation de la modélisation aux résultats expérimentaux.....	202
2.1. Ailettes droites	202
2.2. Mousses métalliques	203
2.3. Lit fixe.....	205
3. Etude de cas.....	207
3.1. Cahier des charges	207
3.2. Ailettes droites	207
3.3. Mousses métalliques	210
3.4. Lit fixe.....	212
3.5. Comparaison	213
4. Conclusion	214
 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	 215
CONCLUSIONS	217
PERSPECTIVES	220
 ANNEXES	 223
 ANNEXE A : MODELES PHYSIQUES DE LA REACTION ET DU TRANSFERT DANS UN SOLIDE POREUX.....	 225
1. Principe de fonctionnement	225
2. Critères pour déterminer l'étape limitante en transfert externe.....	227
2.1. Compétition entre réaction et transfert externe en isotherme.....	227
2.2. Résistance externe au transfert de chaleur	229

3.	Critères pour déterminer l'étape limitante en transfert interne	231
3.1.	Compétition entre réaction et transfert interne en isotherme	231
3.2.	Résistance interne au transfert de chaleur	234
4.	Compétition réaction – diffusion dans un grain de catalyseur en fonctionnement non isotherme : limitations diffusionnelles internes et externes.....	237
 ANNEXE B : ENJEUX TECHNICO-ECONOMIQUES DU VAPO-REFORMAGE DU METHANOL		239
 ANNEXE C : MECANISMES REACTIONNELS DU VAPO-REFORMAGE DU METHANOL SELON PEPPLEY ET AL. (1999B) ET LEE ET AL. (2004)		243
 ANNEXE D : CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR CHAQUE ETUDE CINETIQUE DU VAPO-REFORMAGE DU METHANOL		249
 ANNEXE E : AUTRES RESULTATS EXPERIMENTAUX		251
1.	Ailettes droites (insert Ailette1).....	251
2.	Ailettes décalées	252
2.1.	Insert Ailette2.....	252
2.2.	Insert Ailette3.....	254
3.	Mousses métalliques	256
4.	Lit fixe.....	258
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		261

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma des différents modes de fonctionnement possibles (Trambouze & Euzen, 2002)	4
Figure 2 : Réacteur à lit fixe adiabatique avec écoulement monophasique.....	5
Figure 3 : Réacteur à lit mobile à co-courant.....	6
Figure 4 : Réacteur avec catalyseur entraîné ou lit circulant	6
Figure 5 : Réacteur catalytique multitubulaire.....	7
Figure 1.1 : Schéma montrant le principe du réacteur tubulaire conventionnel et de l'échangeur de chaleur (Kirillov et al., 1998).....	18
Figure 1.2 : Illustration du procédé étudié par Seo et al. (2003)	19
Figure 1.3 : Structures avec des canaux courts de différentes formes géométriques : (a) sinusoïdale, (b) triangulaire, (c) plaques parallèles, (d) carrée, (e) photographie d'une unité de forme triangulaire avec des canaux de 3 mm de long (Kolodziej et al., 2007).....	20
Figure 1.4 : Exemples de structures : monolithes en céramique et en métal, métal corrugué, mousses en céramique et en métal (Giroux et al., 2004).....	21
Figure 1.5 : Structures catalytiques : grains de catalyseur commercial, mousse métallique enduite et échangeur de chaleur en aluminium (De Wild et al., 2000).....	23
Figure 1.6 : Schéma de la géométrie d'une plaque du réacteur catalytique à plaques modélisé (Zanfiri et al., 2003).....	24
Figure 1.7 : Schémas du reformeur à plaques et ailettes (Pan et al., 2005).....	25
Figure 1.8 : Photo du réacteur construit par le Centre de Recherche de Karlsruhe (Reuse et al., 2004)	26
Figure 1.9 : Résultats de la littérature pour les coefficients de transfert de chaleur dans un réacteur à lit fixe (Kunii & Levenspiel, 1969)	31
Figure 1.10 : Situation des ailettes dans l'échangeur (Source : Nordon-Cryogénie).....	32
Figure 1.11 : Les différents types d'ailettes en aluminium (Source : Nordon-Cryogénie)	33
Figure 1.12 : Schémas et photographies (a) des ailettes droites perforées, (b) des ailettes OSF.....	33
Figure 1.13 : Mousses métalliques de type « closed cell » (a) et « open cell » (b).....	40
Figure 1.14 : Mousses métalliques à filaments pleins (gauche) et creux (droite et milieu).....	40
Figure 1.15 : Mousse d'aluminium de ppi 10, 20 et 40 de gauche à droite.....	42
Figure 1.16 : Schéma du catalyseur représentant les étapes d'une réaction catalytique hétérogène. .	46
Figure 2.1 : Comparaison des lois cinétiques tirées de la littérature : conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour 200°C, 3 bar et un ratio molaire eau/méthanol de 1,5. ...	79
Figure 2.2 : Influence de la pression : conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour 200°C, 3 et 1 bar et un ratio molaire eau/méthanol de 1,5.	80
Figure 2.3 : Influence de la température : conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour 240°C, 3 bar et un ratio molaire eau/méthanol de 1,5.	80
Figure 3.1 : Schémas du réacteur : (A) vue de dessus ; (B) section	86
Figure 3.2 : Photographies du réacteur : (A) réacteur fermé ; (B) réacteur ouvert.....	86
Figure 3.3 : Schéma d'une ailette	88
Figure 3.4 : Photographies des grains composant le lit fixe : (A) Carbure de silicium ; (B) Catalyseur	89

Figure 3.5 : Schéma de principe de la boucle ECOMUL	91
Figure 3.6 : Photographie de la boucle ECOMUL.....	91
Figure 3.7 : Schéma et photographie du système de prélèvement des gaz du banc d'essais vers le chromatographe	92
Figure 3.8 : Schéma de principe du dispositif expérimental pour l'étude hydrodynamique : (A) Configuration pour la mesure des pertes de charge, (B) Configuration pour la mesure de DTS ; (C) Photographie du banc d'essais.....	93
Figure 3.9 : Schéma du positionnement des thermocouples de paroi et de canal le long du réacteur.	95
Figure 3.10 : Schéma du principe de fonctionnement de l'appareil de chromatographie en phase gazeuse	97
Figure 3.11 : Evolution de l'aire du pic de chaque composé en fonction du temps d'injection pour l'étalon 1	98
Figure 3.12 : Courbes d'étalonnage de chaque composé incondensable	98
Figure 3.13 : Courbes de rosée des mélanges binaires eau/azote et méthanol/azote utilisées pour l'étalonnage du chromatographe en eau et méthanol ($p=1,31$ bar)	99
Figure 3.14 : Courbes d'étalonnage de l'eau et du méthanol.....	99
Figure 3.15 : Schéma des ailettes enduites de catalyseur (le dépôt catalytique est en rouge)	109
Figure 3.16 : Photographies de la structure Ailette 2 enduite du catalyseur cat1 : (A) vue de dessus ; (B) agrandissement de la vue de dessus ; (C) vue de côté	110
Figure 3.17 : Conversion en méthanol en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour le catalyseur cat1 ($T=280^{\circ}\text{C}$, $p_s=1$ et 2 bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹).....	111
Figure 3.18 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour le catalyseur cat1 ($p_s=2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}}=2,4.10^{-4}$ mol.s ⁻¹ et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹)	111
Figure 3.19 : Photographies de la structure Ailette2 enduite du catalyseur cat2 : (A) vue de dessus ; (B) agrandissement de la vue de dessus ; (C) vue de côté	112
Figure 3.20 : Conversion en méthanol en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour le catalyseur cat2 ($T=280^{\circ}\text{C}$, $p_s=1$ et 2 bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹).....	113
Figure 3.21 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour le catalyseur cat2 ($p_s=2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}}=5,3.10^{-4}$ mol.s ⁻¹ et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹)	113
Figure 3.22 : Photographies de la structure Ailette2 enduite du catalyseur cat3 : (A) vue de dessus ; (B) agrandissement de la vue de dessus ; (C) vue de côté	114
Figure 3.23 : Conversion en méthanol en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour le catalyseur cat3 ($T=280^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹).....	115
Figure 3.24 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les trois catalyseurs ($T=280^{\circ}\text{C}$, $p_s=1$ et 2 bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹)	116
Figure 3.25 : Evolution de l'activité du catalyseur cat2 en fonction de sa durée d'utilisation ($T=280^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}}=2,6.10^{-4}$ mol.s ⁻¹ et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹).....	117
Figure 3.26 : Evolution de l'activité du catalyseur en lit fixe en fonction de sa durée d'utilisation ($T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}}=2,6.10^{-4}$ mol.s ⁻¹ et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹).....	118
Figure 3.27 : Graphique de dimensionnement pour 11 g de catalyseur G-66 MR de la conversion en méthanol en fonction du débit liquide entrant ($T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹).....	119
Figure 3.28 : Graphique de la comparaison des points expérimentaux avec les différentes lois cinétiques de la littérature ($T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹).....	120
Figure 3.29 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹ : comparaison des points expérimentaux avec modèle de Agrell et al. (2005) et ajustement pour modéliser l'activité initiale du catalyseur.....	121

Figure 4.1 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des points expérimentaux avec la corrélation de Shah & London (1978) prenant en compte ou non l'épaisseur du dépôt catalytique	131
Figure 4.2 : Rapport des pertes de charge expérimentales avec celles obtenues avec la corrélation de Shah & London (1978) en prenant en compte l'épaisseur du catalyseur en fonction du débit d'azote pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante.....	132
Figure 4.3 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : ajustement de la corrélation de Shah & London (1978) suivant les points expérimentaux.....	133
Figure 4.4 : Temps moyens de séjour en fonction du débit d'azote pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des points expérimentaux avec le moment d'ordre 1.....	134
Figure 4.5 : Exemple de signal de mesure de DTS pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel., $Q_{N_2}=12,45$ NL.min ⁻¹ et à température ambiante.....	134
Figure 4.6 : Nombre de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) en série en fonction du débit d'azote pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante	135
Figure 4.7 : Signaux en entrée et en sortie du réacteur en fonction du temps pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel., à température ambiante et pour deux débits d'azote.....	135
Figure 4.8 : Nombre de Péclet, caractérisant la dispersion axiale, en fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt pour un tube vide (Villermaux, 1995).....	136
Figure 4.9 : Fonction de distribution des temps de séjour (Villermaux, 1995)	137
Figure 4.10 : Evolution de la température de la paroi et du canal réactionnel le long du réacteur pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹	138
Figure 4.11 : Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et $T_{réacteur}=240^{\circ}\text{C}$: comparaison des points expérimentaux avec la corrélation à température de paroi imposée de Shah & London (1978)	138
Figure 4.12 : Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et $T_{réacteur}=240^{\circ}\text{C}$: comparaison des points expérimentaux avec la corrélation de Shah & London (1978), en prenant en compte ou non l'épaisseur du dépôt catalytique.....	139
Figure 4.13 : Conversion en méthanol en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour l'insert Ailette1 avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹ : comparaison des résultats obtenus par les mesures faites avec la chromatographie en phase gazeuse et avec les débitmètres	140
Figure 4.14 : Concentration en monoxyde de carbone à la sortie du réacteur en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour l'insert Ailette1 avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹	140
Figure 4.15 : Evolution des concentrations en eau, méthanol, azote, hydrogène, dioxyde de carbone en fonction du flux molaire en méthanol entrant avec $p_s=2$ bar rel., $T=240^{\circ}\text{C}$ et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹ : comparaison des résultats obtenus par l'analyse en chromatographie gazeuse et par la mesure des débits.....	141
Figure 4.16 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour l'insert Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel., $F_{méthanol}=1,05.10^{-3}$ mol.s ⁻¹ et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹ : comparaison des résultats obtenus par les mesures faites avec la chromatographie en phase gazeuse et avec les débitmètres.....	142
Figure 4.17 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette1 avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹ : comparaison des points expérimentaux avec les modèles cinétiques de la littérature.....	143
Figure 4.18 : Logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température pour la détermination de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel selon la méthode d'Arrhenius pour des températures comprises entre 240 et 280°C avec la loi cinétique de Agrell et al. (2005) et pour l'insert Ailette1	144

Figure 4.19 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour l'insert Ailette1 avec $p_s = 2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec le modèle cinétique déterminé précédemment	145
Figure 4.20 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette1 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec modèle cinétique déterminé précédemment	145
Figure 4.21 : Evolution de l'activité du catalyseur au cours du temps pour l'insert Ailette1 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$	146
Figure 4.22 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette1 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec l'ajustement du modèle cinétique déterminé précédemment pour modéliser l'activité initiale du catalyseur	146
Figure 4.23 : Sélectivité pour le CO_2 en fonction du taux de conversion en méthanol pour l'insert Ailette1 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec la sélectivité théorique.....	148
Figure 4.24 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote pour Ailette2 et Ailette3 avec $p_s = 2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des points expérimentaux à la corrélation de Manglik & Bergles (1995) et ajustement.....	150
Figure 4.25 : Rapport des pertes de charge expérimentales avec celles obtenues avec la corrélation de Manglik & Bergles (1995) en prenant en compte l'épaisseur du catalyseur en fonction du débit d'azote pour Ailette2 et Ailette3 avec $p_s = 2$ bar rel. et à température ambiante.....	151
Figure 4.26 : Nombre de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) en série en fonction du débit d'azote pour Ailette2 et Ailette3 avec $p_s = 2$ bar rel. et à température ambiante.....	152
Figure 4.27 : Facteur de Colburn en fonction du nombre de Reynolds pour Ailette2 et Ailette3 avec $p_s = 2$ bar rel. et $T_{\text{réacteur}} = 240^\circ\text{C}$: comparaison des points expérimentaux avec la corrélation de Manglik & Bergles (1978).....	153
Figure 4.28 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette2 avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec les modèles cinétique de la littérature	154
Figure 4.29 : Logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température pour la détermination de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel selon la méthode d'Arrhenius pour des températures comprises entre 240 et 280°C avec la loi cinétique de Agrell et al. (2005) et pour l'insert Ailette2	154
Figure 4.30 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour l'insert Ailette2 avec $p_s = 2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec le modèle cinétique déterminé précédemment.....	155
Figure 4.31 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette2 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec modèle cinétique déterminé précédemment et ajustement pour modéliser l'activité initiale du catalyseur....	155
Figure 4.32 : Evolution de l'activité du catalyseur au cours du temps pour l'insert Ailette2 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$	156
Figure 4.33 : Sélectivité pour le CO_2 en fonction du taux de conversion en méthanol pour l'insert Ailette2 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec la sélectivité théorique.....	157
Figure 4.34 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette3 avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec les modèles cinétique de la littérature	157

Figure 4.35 : Logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température pour la détermination de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel selon la méthode d'Arrhenius pour des températures comprises entre 240 et 280°C avec la loi cinétique de Agrell et al. (2005) et pour l'insert Ailette3	158
Figure 4.36 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour l'insert Ailette3 avec $p_s = 2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}} = 1,06.10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec le modèle cinétique trouvé précédemment	158
Figure 4.37 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette3 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec modèle cinétique déterminé précédemment et ajustement pour modéliser l'activité initiale du catalyseur....	159
Figure 4.38 : Evolution de l'activité du catalyseur au cours du temps pour l'insert Ailette3 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,07.10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$	159
Figure 4.39 : Concentration en monoxyde de carbone à la sortie du réacteur en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour l'insert Ailette3 avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$	160
Figure 4.40 : Sélectivité pour le CO_2 en fonction du taux de conversion en méthanol pour l'insert Ailette3 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec la sélectivité théorique.....	161
Figure 4.41 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote pour les mousses avec $p_s = 2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des points expérimentaux aux corrélations de Topin et al. (2005) et de Kim et al. (1998).....	162
Figure 4.42 : Nombre de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) en série en fonction du débit d'azote pour les mousses avec $p_s = 2$ bar rel. et à température ambiante.....	163
Figure 4.43 : Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds pour les mousses avec $p_s = 2$ bar rel. et $T_{\text{réacteur}} = 240^\circ\text{C}$: comparaison des points expérimentaux avec les corrélations de Kim et al. (1998 et 2000)	164
Figure 4.44 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les mousses avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec les modèles cinétique de la littérature	165
Figure 4.45 : Logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température pour la détermination de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel selon la méthode d'Arrhenius pour des températures comprises entre 240 et 280°C avec la loi cinétique de Agrell et al. (2005) et pour les mousses.....	165
Figure 4.46 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour les mousses avec $p_s = 2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}} = 1,09.10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec le modèle cinétique déterminé précédemment	166
Figure 4.47 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les mousses avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec modèle cinétique déterminé précédemment et ajustement pour modéliser l'activité initiale du catalyseur....	166
Figure 4.48 : Evolution de l'activité du catalyseur au cours du temps pour les mousses avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,07.10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$	167
Figure 4.49 : Concentration en monoxyde de carbone à la sortie du réacteur en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour les mousses avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$	168
Figure 4.50 : Sélectivité pour le CO_2 en fonction du taux de conversion en méthanol pour les mousses avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$	168
Figure 4.51 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote pour le lit fixe avec $p_s = 2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des points expérimentaux avec la corrélation de Ergun (1952).....	169
Figure 4.52 : Nombre de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) en série en fonction du débit d'azote pour le lit fixe avec $p_s = 2$ bar rel. et à température ambiante.....	170

Figure 4.53 : Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds pour le lit fixe avec $p_s=2$ bar rel. et $T_{\text{réacteur}}=240^\circ\text{C}$: comparaison des points expérimentaux avec les corrélations de Kunii & Levenspiel (1969) et de Calderbank & Polgerski (1957).....	170
Figure 4.54 : Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds pour le lit fixe avec $p_s=2$ bar rel. et $T_{\text{réacteur}}=240^\circ\text{C}$: détermination d'une corrélation suivant les points expérimentaux	171
Figure 4.55 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour le lit fixe avec $T=240^\circ\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹ : comparaison des points expérimentaux avec les modèles cinétique de la littérature	172
Figure 4.56 : Logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température pour la détermination de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel selon la méthode d'Arrhenius pour des températures comprises entre 240 et 280°C avec la loi cinétique de Reuse (2003) et pour le lit fixe.....	173
Figure 4.57 : Graphique de la conversion en méthanol en fonction de la température pour le lit fixe avec $p_s=2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}}=1,08.10^{-3}$ mol.s ⁻¹ et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹ : comparaison des points expérimentaux avec le modèle cinétique trouvé précédemment.....	173
Figure 4.58 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour le lit fixe avec $p_s=2$ bar rel., $T=240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹ : comparaison des points expérimentaux avec modèle cinétique déterminé précédemment et ajustement pour modéliser l'activité initiale du catalyseur....	174
Figure 4.59 : Evolution de l'activité du catalyseur au cours du temps pour les mousses avec $p_s=2$ bar rel., $T=240^\circ\text{C}$, $F_{\text{méthanol}}=1,07.10^{-3}$ mol.s ⁻¹ et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹	174
Figure 4.60 : Concentration en monoxyde de carbone à la sortie du réacteur en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour le lit fixe avec $T=240^\circ\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹	175
Figure 4.61 : Sélectivité pour le CO ₂ en fonction du taux de conversion en méthanol pour le lit fixe avec $p_s=2$ bar rel., $T=240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹	176
Figure 4.62 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des différentes géométries étudiées.....	178
Figure 4.63 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des différentes géométries étudiées (ailettes et mousse).....	179
Figure 4.64 : Rapport des pertes de charge expérimentales avec celles obtenues avec les corrélations de Shah & London (1978) pour Ailette1 et Manglik & Bergles (1995) pour Ailette2 et Ailette3 en prenant en compte l'épaisseur du catalyseur en fonction du débit avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante	179
Figure 4.65 : Coefficient de transfert thermique pondéré de la compacité en fonction du débit d'azote avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des différentes géométries étudiées....	180
Figure 4.66 : Coefficient de transfert thermique pondéré de la compacité en fonction de la puissance de pompage avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des différentes géométries étudiées.....	182
Figure 4.67 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié avec $p_s=2$ bar rel., $T=240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2}=5$ NL.min ⁻¹ : comparaison des différents inserts	184
Figure 4.68 : Différents régimes d'écoulement autour d'une plaque plane	186
Figure 4.69 : Visualisation des températures pour une vitesse de 20 m.s ⁻¹ en air et pour différentes épaisseurs d'ailettes ($Re_{\frac{\rho}{2}}=60$; 120 et 240), Michel (2003)	187
Figure 4.70 : Différents régimes d'écoulement autour d'un cylindre en fonction du nombre de Reynolds, Bailer (1998).....	188
Figure 4.71 : Temps de micro-mélange en fonction du débit volumique, Ferrouillat (2004) (étude réalisée en phase liquide avec une hauteur de 6,35 mm).....	189

<i>Figure 4.72 : Sélectivité pour le dioxyde de carbone en fonction de la conversion en méthanol avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹ : comparaison des différents inserts.....</i>	<i>190</i>
<i>Figure 5.1 : Schéma de l'échangeur-réacteur modélisé</i>	<i>195</i>
<i>Figure 5.2 : Schéma représentant le modèle du bac k</i>	<i>196</i>
<i>Figure 5.3 : Conversion en méthanol en fonction du nombre de RPAC pour les ailettes droites (avec $p_s = 2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}} = 1,09 \cdot 10^{-3}$ mol.s⁻¹ et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹)</i>	<i>202</i>
<i>Figure 5.4 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les ailettes droites avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹ : comparaison des points expérimentaux avec la simulation numérique</i>	<i>203</i>
<i>Figure 5.5 : Conversion en méthanol en fonction du nombre de RPAC pour les mousses métalliques (avec $p_s = 2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}} = 1,09 \cdot 10^{-3}$ mol.s⁻¹ et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹).....</i>	<i>204</i>
<i>Figure 5.6 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les mousses avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹ : comparaison des points expérimentaux avec la simulation numérique</i>	<i>204</i>
<i>Figure 5.7 : Conversion en méthanol en fonction du nombre de RPAC pour le lit fixe (avec $p_s = 2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}} = 1,09 \cdot 10^{-3}$ mol.s⁻¹ et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹)</i>	<i>205</i>
<i>Figure 5.8 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié le lit fixe avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹ : comparaison des points expérimentaux avec la simulation numérique</i>	<i>205</i>
<i>Figure 5.9 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les ailettes droites avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹ : simulation numérique</i>	<i>208</i>
<i>Figure 5.10 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les ailettes droites avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹ : simulation numérique avec un réacteur d'une largeur de 40 cm</i>	<i>209</i>
<i>Figure 5.11 : Schéma de l'échangeur-réacteur avec les canaux pour le fluide caloporteur et pour le fluide réactionnel.....</i>	<i>209</i>
<i>Figure 5.12 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les mousses métalliques avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹ : simulation numérique.....</i>	<i>210</i>
<i>Figure 5.13 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour le lit fixe avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹ : simulation numérique.....</i>	<i>212</i>

TABLE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Comparaison des différentes technologies avec catalyseur solide et fluide gazeux et exemples de procédés (Trambouze, Techniques de l'Ingénieur, J4 020).....</i>	<i>8</i>
<i>Tableau 1.1 : Principaux résultats de l'étude de De Wild et al. (2000) pour le lit fixe, la mousse d'aluminium enduite et l'échangeur d'aluminium enduit</i>	<i>23</i>
<i>Tableau 1.2 : Coefficient pour la relation d'Ergun suivant le régime d'écoulement, pour des particules sphériques.....</i>	<i>30</i>
<i>Tableau 1.3 : Caractéristiques géométriques de chaque type d'ailette</i>	<i>34</i>
<i>Tableau 1.4 : Paramètres de la corrélation précédente pour l'évaluation des pertes de pression des mousses métalliques</i>	<i>43</i>
<i>Tableau 2.1 : Exemples de réactions de craquage catalytique</i>	<i>60</i>
<i>Tableau 2.2 : Caractéristiques principales de la production d'hydrogène par vapo-reformage pour quelques réactifs riches en hydrogène (Brown, 2001 et Reuse, 2003).....</i>	<i>64</i>
<i>Tableau 2.3 : Constantes d'équilibre K (sans unité) en fonction de la température pour les réactions de vapo-reformage, gaz à l'eau et décomposition du méthanol.....</i>	<i>67</i>
<i>Tableau 2.4 : Comparaison des ordres partiels pour le vapo-reformage du méthanol sur différents catalyseurs à base de Cu/Zn/Al₂O₃ selon plusieurs auteurs.....</i>	<i>68</i>
<i>Tableau 2.5 : Paramètres pour le modèle semi empirique de Amphlett et al. (1994).....</i>	<i>69</i>
<i>Tableau 2.6 : Paramètres pour le modèle de Santacesaria et al. (1983).....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau 2.7 : Coefficients obtenus expérimentalement en fonction de la température (Jiang et al., 1993^b).....</i>	<i>74</i>
<i>Tableau 2.8 : Expression des lois cinétiques tirées de la littérature pour le vapo-reformage du méthanol.....</i>	<i>78</i>
<i>Tableau 3.1 : Caractéristiques des cordons chauffants du réacteur.....</i>	<i>87</i>
<i>Tableau 3.2 : Caractéristiques géométriques de la mousse métallique étudiée et photographie (RECEMAT 1723)</i>	<i>88</i>
<i>Tableau 3.3 : Caractéristiques géométriques des ailettes étudiées et photographies.....</i>	<i>89</i>
<i>Tableau 3.4 : Caractéristiques géométriques du lit catalytique (la surface spécifique est prise pour l'ensemble des grains : carbure de silicium et catalyseur).....</i>	<i>90</i>
<i>Tableau 3.5 : Débitmètres présents sur les différents dispositifs expérimentaux avec leur emplacement et leurs caractéristiques</i>	<i>94</i>
<i>Tableau 3.6 : Capteurs de pression présents sur les différents dispositifs expérimentaux avec leur emplacement et leurs caractéristiques</i>	<i>95</i>
<i>Tableau 3.7 : Conditions opératoires pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.....</i>	<i>97</i>
<i>Tableau 3.8 : Composition des gaz étalons en pourcentage molaire.....</i>	<i>97</i>
<i>Tableau 3.9 : Concentration minimum détectable pour chaque constituant.....</i>	<i>100</i>
<i>Tableau 3.10 : Conditions nominales de fonctionnement du banc d'essais ECOMUL pour le test des différents revêtements catalytiques.....</i>	<i>109</i>
<i>Tableau 3.11 : Point nominale de fonctionnement du banc d'essais ECOMUL pour le test systématique des structures</i>	<i>119</i>
<i>Tableau 3.12 : Données pour la loi cinétique modélisant les points expérimentaux (T=240°C, p_s= 2 bar rel. et Q_{N2}=5 NL.min⁻¹)</i>	<i>120</i>
<i>Tableau 3.13 : Conditions de calcul pour l'estimation des limitations aux transferts de masse et de chaleur.....</i>	<i>121</i>

<i>Tableau 3.14 : Calculs pour estimer la limitation au transfert de masse externe.....</i>	<i>122</i>
<i>Tableau 3.15 : Calculs pour estimer la limitation au transfert de chaleur externe</i>	<i>123</i>
<i>Tableau 3.16 : Calculs pour estimer le critère de Marek & Hlavacek (1967).....</i>	<i>123</i>
<i>Tableau 3.17 : Calculs pour estimer la limitation au transfert de masse interne.....</i>	<i>124</i>
<i>Tableau 3.18 : Calculs pour estimer la limitation au transfert de chaleur interne.....</i>	<i>124</i>
<i>Tableau 4.1 : Conditions expérimentales pour l'étude thermo-hydraulique systématique des différents inserts</i>	<i>129</i>
<i>Tableau 4.2 : Conditions nominales de fonctionnement du banc d'essais ECOMUL pour le test systématique des différents inserts en réaction chimique.....</i>	<i>130</i>
<i>Tableau 4.3 : Masse du dépôt catalytique pour chaque insert et estimation de l'épaisseur du dépôt</i>	<i>130</i>
<i>Tableau 4.4 : Nombres adimensionnels caractéristiques de notre application</i>	<i>136</i>
<i>Tableau 4.5 : Dimensions caractéristiques de chaque insert : longueur caractéristique, facteur de compacité pour le transfert thermique, surface développée pour l'enduction du catalyseur ramenée au volume du réacteur (* : la longueur caractéristique pour les mousses correspond à sa hauteur ; ** : la longueur caractéristique pour le lit fixe correspond au diamètre des grains).....</i>	<i>177</i>
<i>Tableau 4.6 : Récapitulatif des lois cinétiques modélisées pour chaque insert.....</i>	<i>183</i>
<i>Tableau 5.1 : Résultats des simulations pour l'étude paramétrique (la largeur du réacteur est de 40 cm).....</i>	<i>210</i>
<i>Tableau 5.2 : Résultats des simulations pour l'étude paramétrique (la largeur du réacteur est de 40 cm).....</i>	<i>211</i>
<i>Tableau 5.3 : Résultats des simulations pour l'étude paramétrique (la largeur du réacteur est de 40 cm).....</i>	<i>213</i>
<i>Tableau 5.4 : Résultats du dimensionnement de l'échangeur-réacteur pour les trois configurations : ailettes droites, mousses métalliques et lit fixe.....</i>	<i>213</i>
<i>Tableau B.1 : Caractéristiques principales de la production d'hydrogène par vapo-reformage et oxydation partielle pour quelques réactifs riches en hydrogène (Brown, 2001 et Reuse, 2003).....</i>	<i>239</i>
<i>Tableau B.2 : Comparaison économique de l'utilisation de l'hydrogène, du méthanol et du gazole comme carburant pour un véhicule à pile à combustible (Thomas et al., 2000)</i>	<i>240</i>
<i>Tableau C.1 : Paramètres du modèle cinétique déterminés expérimentalement sur un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ BASF K3-110 (Peppley et al., 2004).....</i>	<i>247</i>

NOMENCLATURE

Nota Bene : Pour les grandeurs spécifiques ou moins couramment employées, les notations sont expliquées dans le texte.

C	concentration	mol.m^{-3}
C_p	capacité calorifique molaire à pression constante	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
c_p	capacité calorifique massique à pression constante	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
D	constante de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{ax}	dispersion axiale	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_e	diffusivité effective	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
d	diamètre	m
d_h	diamètre hydraulique	m
E	énergie d'activation	J.mol^{-1}
e	épaisseur	m
F	débit molaire	mol.s^{-1}
f	coefficient de frottement (facteur de Fanning)	-
f_e	fraction de résistance externe	-
G	débit spécifique de gaz : $G = \rho_G u_{vG}$	$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
g	accélération de la pesanteur	m.s^{-1}
H	enthalpie	J
h	enthalpie molaire	J.mol^{-1}
h	hauteur	m
j	coefficient de transfert thermique (facteur de Colburn)	-
K	constante d'équilibre	-
K	perméabilité du milieu poreux	m^2
k	constante de vitesse	[variable]
k_0	facteur pré-exponentiel	[variable]
k_D	coefficient de transfert de matière externe	m.s^{-1}
L	longueur	m
L_p	longueur caractéristique du catalyseur : $L_p = \frac{V_p}{S_p}$	m
l	libre parcours moyen	m
M	masse molaire	kg.mol^{-1}
m	masse	kg
\dot{n}	Densité de flux molaire	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
n	ordre de la réaction	-
n	nombre de mole	mol
N_A	nombre d'Avogadro	-
P	périmètre	m
P	puissance	W
p	pression	Pa
p_j	pression partielle de l'élément j	Pa
\dot{Q}, \dot{W}	puissance thermique et mécanique	W

Q	débit volumique	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
\dot{q}	densité de flux thermique	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
q_m	débit massique	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
R	constante des gaz parfait	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
R	débit de production chimique	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
\bar{r}	vitesse de réaction effective	[variable]
r	vitesse de réaction intrinsèque	[variable]
r_p	rayon des particules de catalyseur	m
S	surface, section	m^2
S_{CO_2}	sélectivité en dioxyde de carbone	-
S_p	Surface spécifique: surface / volume du réacteur	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
s_a	largeur des mini-canaux (ailettes)	m
T	température	K
t	temps	s
U	énergie interne	J
U	coefficient de transfert de chaleur global	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
u	vitesse linéaire	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
u_v	vitesse en fût vide : $u_v = u \varepsilon$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
V	volume	m^3
v	volume molaire	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
X_j	conversion de l'espèce j	-
x_j	fraction molaire de l'espèce j	-

Symboles grecs

α	coefficient de transfert de chaleur	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
α	facteur d'expansion chimique	-
β	facteur d'expansion physique	-
β	passabilité du milieu poreux	m^{-1}
$\gamma = \frac{2b}{2a}$	rapport d'aspect pour un canal rectangulaire avec $2b$ la hauteur du canal et $2a$ la largeur	-
ΔG_f	enthalpie libre de formation	J/mol
ΔG_r	enthalpie libre de réaction	J/mol
ΔH_f	enthalpie de formation	J/mol
ΔH_r	enthalpie de réaction	J/mol
Δp	pertes de charge	Pa
ΔS_f	entropie de formation	$\text{J}/(\text{mol.K})$
δ	diamètre des pores	m
ε	porosité : fraction de vide / volume du réacteur	-
ε_a	efficacité d'ailette	-
η	facteur d'efficacité : $\eta = \frac{\bar{r}}{r}$	-
η_a	rendement d'ailette	-
Λ	coefficient de Darcy	-
λ	conductivité thermique	$\text{W}/(\text{m.K})$
μ	viscosité dynamique	Pa.s
ν	coefficient stœchiométrique	-
ϕ_{su}	module de Thiele	-
ϕ'_{su}	Module de Weisz	-
ρ	masse volumique	kg/m^3
σ	diamètre moléculaire	m
τ	temps de séjour	s

indices

<i>A</i>	espèce chimique <i>A</i>
<i>a</i>	ailette
<i>app</i>	apparent
<i>c</i>	centre
<i>calo</i>	fluide caloporteur
<i>e</i>	entrée
<i>ec</i>	échange de chaleur
<i>eq</i>	équilibre
<i>ex</i>	externe
<i>G</i>	gaz
<i>i</i>	réaction <i>i</i>
<i>I</i>	inerte
<i>in</i>	interne
<i>j</i>	espèce <i>j</i>
<i>k</i>	bac <i>k</i>
<i>m</i>	moléculaire
max	maximum
<i>op</i>	opération spécifique
<i>p</i>	particule de catalyseur, catalyseur, réacteur <i>p</i>
<i>paroi</i>	paroi
<i>R</i>	réacteur
<i>r r</i>	réaction
<i>s</i>	sortie
<i>su</i>	surface
<i>v</i>	volume
<i>VR</i>	vapo-reformage

Nombres adimensionnels

Bi_M	Biot matériel	$Bi_M = \frac{k_D d_p}{D_e}$
Bi_T	Biot thermique	$Bi_T = \frac{\alpha d_p}{\lambda_p}$
Nu	nombre de Nusselt	$Nu = \frac{\alpha d_h}{\lambda}$
Pe	nombre de Péclet	$Pe = \frac{u H}{D_{ax}}$
Pr	nombre de Prandtl	$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$
Re	nombre de Reynolds	$Re = \frac{u \rho d_h}{\mu}$
Sc	nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\mu}{\rho D}$
Sh	nombre de Sherwood	$Sh = \frac{k_{D_j}^0 d_p}{D_j}$

INTRODUCTION

Réacteurs multifonctionnels et intensification de procédés

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier un échangeur-réacteur dédié à des réactions catalytiques gaz / solide.

Le domaine concerné est celui de l'intensification des procédés qui repose sur quatre concepts simples : plus compact, moins cher, plus sûr et plus propre. Ce concept s'inscrit plus largement dans le contexte du développement durable.

L'association de la réaction et du transfert thermique dans le même appareillage permet d'améliorer les performances de la réaction en terme de conversion et/ou sélectivité : on parle alors de réacteur intensifié.

Le travail de Ferrouillat (2004) a mis en avant la potentialité des échangeurs-réacteurs en phase liquide avec l'utilisation d'inserts tels que des ailettes ou des mousses métalliques. Les gains en productivité et sélectivité de deux types de réactions chimiques (acide-base, oxydation) réalisées dans un prototype simplifié d'échangeur-réacteur ont été démontrés.

Le présent travail s'inscrit dans la continuité des précédentes recherches, avec comme objectif de quantifier l'apport de ces technologies en présence de réactions catalytiques hétérogènes.

Contexte des technologies actuelles

Dans l'industrie chimique, les réacteurs se situent au centre des unités de fabrication. Tous ces appareillages sont à première vue différents mais ont en commun leur fonction, c'est-à-dire la réalisation d'une transformation chimique. Il est donc possible de classer les différents réacteurs en fonction des caractéristiques principales de la réaction chimique considérée.

1. Mode de fonctionnement

Tout d'abord, il est nécessaire de déterminer la nature des phases en présence afin de déterminer s'il s'agit d'un système monophasique ou polyphasique (ou hétérogène).

Ensuite, deux modes de fonctionnement sont possibles : discontinu ou continu. Dans le premier cas, le système opère de manière non stationnaire et oblige à charger les réactifs dans le réacteur afin que la transformation chimique puisse se dérouler dans le temps. Il n'y a donc pas de flux de matière entrant ou sortant du système, il s'agit d'un système fermé. Dans le second cas, le système est ouvert et le réacteur possède une ou plusieurs entrées pour l'introduction des réactifs et une ou plusieurs sorties pour évacuer les produits de la réaction chimique. Ce type de système est généralement conçu pour fonctionner en régime stationnaire. Il existe aussi un mode semi-continu, qui est une variante du système discontinu, lorsque une partie des réactifs ou des produits est introduite ou déchargée.

Dès lors que le réacteur fonctionne en continu, la structure de l'appareillage impose un type d'écoulement. Ceux-ci peuvent être qualifiés à l'aide de deux sortes de modèles idéaux : l'écoulement de type piston ou l'écoulement à travers un réacteur parfaitement agité.

Les différents modes de fonctionnement sont présentés dans la figure 1.

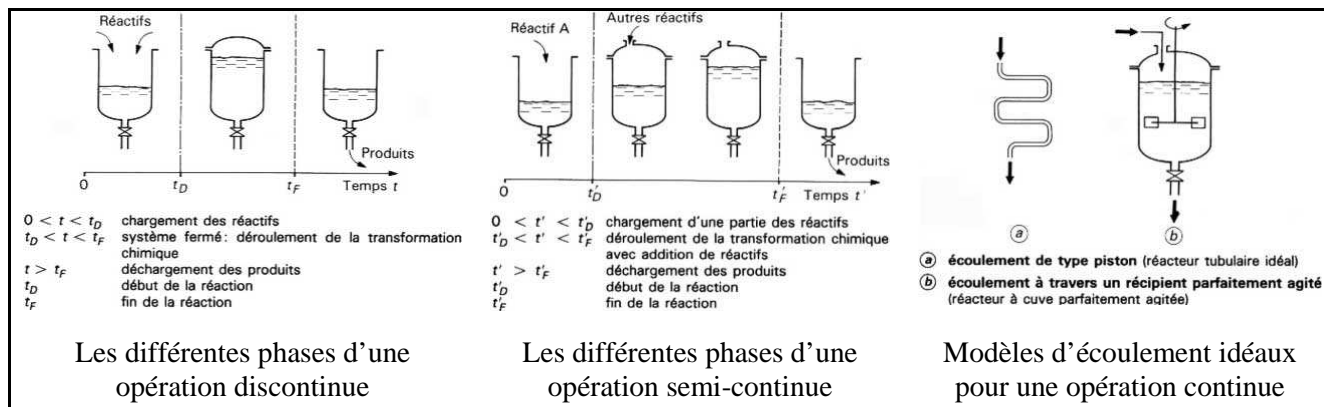


Figure 1 : Schéma des différents modes de fonctionnement possibles (Trambouze & Euzen, 2002)

Enfin, l'effet thermique doit être pris en compte, notamment pour les réactions endothermiques ou exothermiques où le réacteur doit avoir des surfaces de transfert thermique correspondant aux besoins de la réaction. Deux cas particuliers sont souvent considérés : le réacteur isotherme et le réacteur adiabatique. Le réacteur adiabatique est un cas particulier des réacteurs ne possédant pas de surface d'échange thermique. Ce critère a une influence très importante sur la physionomie de l'appareillage, entre autres à cause de la localisation de la surface d'échange thermique qui peut être réalisée à l'intérieur, à travers les parois ou à l'extérieur du réacteur.

Dans le cadre de notre étude, le réacteur est polyphasique avec une phase fluide et une phase solide pour le catalyseur et seule l'opération en continu est envisagée.

2. Les différents types de réacteurs catalytiques hétérogènes

Dans le cas des réacteurs catalytiques gaz / solide, deux phases sont en présence : la phase solide pour le catalyseur et la phase gazeuse pour les réactifs et les produits de la réaction. Le catalyseur solide sert à augmenter la vitesse de réaction et donc, lors de sa mise en œuvre, il est important de considérer :

- l'ensemble catalyseur avec ses caractéristiques essentielles :
 - ✓ son activité,
 - ✓ sa sélectivité,
 - ✓ et sa stabilité
- la réaction chimique,
- les conditions opératoires.

Ainsi, il est nécessaire de prendre en compte les phénomènes diffusionnels externe et interne au catalyseur qui pourraient diminuer les qualités intrinsèques de la surface catalytique. Pour faciliter l'accès aux sites actifs à l'intérieur des grains, il est usuel de jouer sur leur taille et sur leur porosité. A l'extérieur des grains, les différences de concentrations dues au transfert de matière entre la phase fluide et la surface externe du grain doivent être minimisées en agitant suffisamment la phase fluide et en cherchant à mettre en jeu des surfaces d'échanges importantes.

La thermicité de la réaction doit être aussi prise en compte et l'appareillage, lorsque cela est nécessaire, devra permettre un contrôle de la température en ayant des transferts de chaleur suffisants entre le fluide et les grains mais aussi entre le mélange réactionnel et l'extérieur.

Finalement, deux critères sont à retenir pour la mise en œuvre d'un catalyseur :

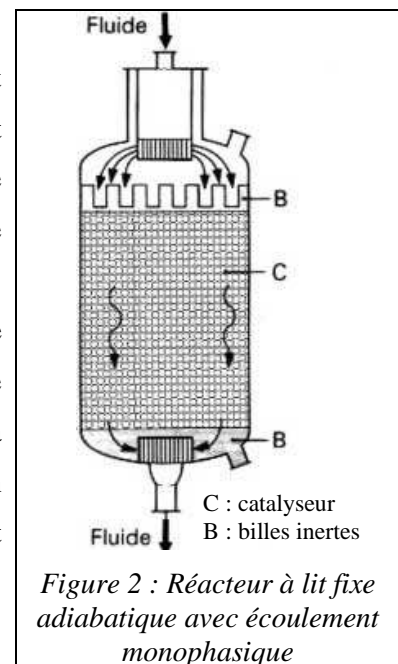
- la possibilité d'échanges thermiques,
- les grains immobiles ou en mouvement.

Différentes techniques sont possibles pour mettre en œuvre les réactions catalytiques hétérogènes gaz / solide.

2.1. Lit fixe

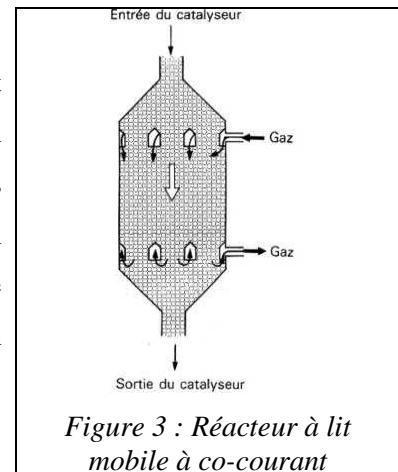
Le lit fixe est un réacteur **tubulaire** contenant un empilement compact et immobile de grains de catalyseur. Ces grains ont généralement un diamètre allant de 1 à 5 mm. Lorsque l'empilement est contenu dans un seul tube qui constitue l'enveloppe du réacteur, le lit fixe est adiabatique.

La technologie la plus souvent rencontrée dans l'industrie est celle du lit fixe adiabatique, du fait de sa simplicité. La technique **adiabatique** est même utilisée dans le cas où la thermicité de la réaction n'est pas négligeable. Le lit catalytique est divisé en plusieurs sections entre lesquelles la température est réajustée soit par un échange thermique, soit par injection de fluide froid.



2.2. Lit mobile

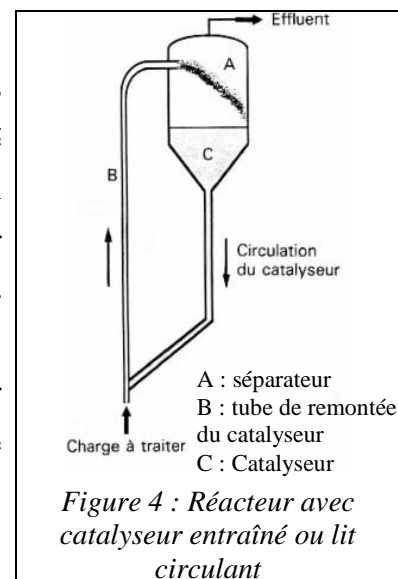
Comme pour le lit fixe, le lit mobile est constitué d'un empilement de grains de catalyseur mais qui, dans ce cas, est animé d'un mouvement de translation sous l'effet de la gravité. Suivant le sens d'écoulement du fluide, il est possible d'avoir une configuration en co-courant, contre-courant ou courant croisé. Le seul avantage de cette configuration est de pouvoir **régénérer** le catalyseur en continu.



2.3. Réacteurs avec catalyseur en suspension

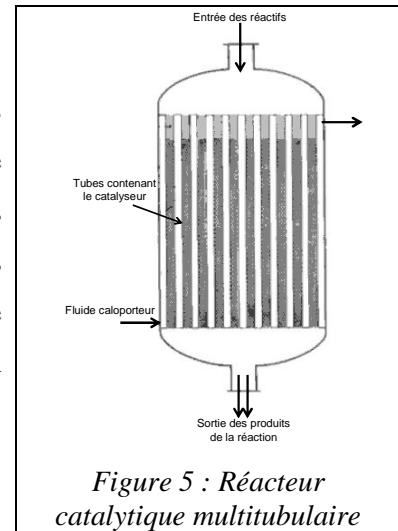
Dans cette configuration, le catalyseur est maintenu en suspension dans le ou les fluides réactionnels. Le catalyseur est donc constitué de particules relativement petites (diamètre de l'ordre de 50 à 100 μm). La mise en suspension peut être obtenue par agitation mécanique (technique applicable seulement aux liquides), fluidisation ou transport pneumatique.

- **Lit fluidisé** : Les grains de catalyseur sont placés dans un réacteur tubulaire et retenus par une grille placée en bas du réacteur. L'écoulement du fluide se fait de la grille vers le haut et permet donc un mouvement aléatoire de toutes les particules : l'état de fluidisation. Dans le cas de l'utilisation d'un fluide gazeux, le lit fluide n'est pas homogène et est constitué de zones plus ou moins riches en particules. Cette technique est plus **délicate** à mettre en œuvre que celle des lits fixes mais apporte plusieurs avantages pour les cas suivants : lorsque l'opération nécessite un apport ou une élimination de **chaleur** (pour les réactions exothermique ou endothermique) et lorsque le catalyseur doit être **régénéré** fréquemment.
- **Lit circulant** : Le fluide réactionnel entraîne les grains dans un ou plusieurs longs tubes. Ce réacteur peut être utilisé dans les cas suivants : **limitations diffusionnelles**, besoin d'**échanges thermiques**, **régénérations** du catalyseur fréquentes, et nécessite soit des grains de très petites tailles ($d_p < 0,5 \text{ mm}$), soit des vitesses de fluides très importantes. Toutes les conditions de mise œuvre idéale d'un catalyseur solide sont donc réunies, néanmoins, cette technique connaît **peu d'application** en industrie.



2.4. Réacteurs structurés

- Dans le cas des lits fixes, pour effectuer des échanges thermiques en même temps que la réaction, il est nécessaire d'insérer à l'intérieur du lit catalytique des surfaces d'échange. La technologie **multitubulaire** est la plus souvent employée. Le catalyseur est alors contenu dans de nombreux tubes placés en parallèle et baignant dans un fluide assurant l'échange thermique.



- L'utilisation des **monolithes** permet également de réaliser des réacteurs multitubulaires pour mettre en œuvre des réactions rapides, principalement pour la dépollution d'effluents gazeux :
 - A petit échelle, avec les pots catalytiques, par exemple. L'avantage des monolithes est leur faible perte de charge. Par contre, ils sont très inertes thermiquement.
 - A plus grande échelle, pour le traitement des effluents gazeux, les réacteurs sont constitués de plusieurs couches d'éléments monolithiques.

3. Comparaison de ces différents types de réacteur

Le tableau suivant permet de comparer les différentes technologies vues précédemment en se basant sur des critères d'utilisation d'un catalyseur et de mise en œuvre du réacteur.

performances		Lit fixe		Lit mobile	Catalyseur en suspension	
		adiabatique	multitubulaire		Lit fluidisé	Lit circulant
Catalyseur	Activité	+	+	+	++	++
	Sélectivité	+	+	+	++	++
	Stabilité	+	+	o	+	+
	Régénérabilité	+	o	++	++	++
	Coût en catalyseur	++	++	-	-	-
Technologie	Gradient de concentration	++	++	++	-	++
	Contrôle de la température	-	o	-	+	+
	Capacité	++	+	+	+	+
	Flexibilité	+	o	o	-	-
	Simplicité	++	-	-	o	o
	Séparation catalyseur – produits	++	++	+	o	-
	Remplacement du catalyseur	-	-	+	+	+
	Perte de charge	+	+	+	+	+
Fiabilité		++	+	o	+	o
Exemples de procédés		Oxydation de SO ₂ ; Synthèse du méthanol ; Fabrication du styrène ; Reformage catalytique ; Déshydrogénation ; Isomérisation ; Conversion de CO ; Hydrogénation sélective de C ₂ H ₂	Reformage à la vapeur de CH ₄ ou de naphta ; Synthèse de NH ₃ ; Oxydation pour obtenir l'anhydride phtalique ; l'anhydride maléique ; l'acroléine ; l'acrylonitrile ; l'oxyde d'éthylène ; le formaldéhyde	Craquage catalytique	Craquage catalytique ; Oxychloration de l'éthylène ; Synthèse de l'anhydride maléique ; Synthèse de l'aniline ; Synthèse de l'acrylonitrile	Craquage catalytique ; Reformage régénératif
Symboles : ++ très bon ; + bon ; o moyen ; - mauvais						

Tableau 1 : Comparaison des différentes technologies avec catalyseur solide et fluide gazeux et exemples de procédés (Trambouze, Techniques de l'Ingénieur, J4 020)

Dans l'industrie, le lit fixe adiabatique est la technologie la plus répandue à cause de sa simplicité et d'une capacité de traitement importante.

Néanmoins, cette géométrie tubulaire à lit fixe présente plusieurs inconvénients :

- des pertes de charge importantes ;
- une faible efficacité en transfert thermique radial au niveau du lit catalytique ;
- une résistance au transfert de chaleur dans la région proche de la paroi du réacteur.

Les réactions endothermiques ou exothermiques peuvent donc provoquer localement l'apparition de points froids ou chauds. Le fait d'avoir un réacteur non isotherme conduit à une diminution de l'efficacité du catalyseur par unité de volume. Enfin, le temps de réponse lors du démarrage ou en régime transitoire est long.

La technologie la plus utilisée dans l'industrie est le réacteur à lit fixe adiabatique à cause de sa simplicité d'utilisation et de sa capacité de traitement. Il servira donc de référence dans cette étude.

4. Solutions technologiques envisagées

Les réacteurs structurés sont développés afin de pallier ces problèmes en diminuant les pertes de charge et en améliorant les transferts de chaleur de façon significative, ce qui a pour conséquence une meilleure efficacité du catalyseur.

Il existe trois géométries possibles pour les réacteurs structurés :

- tubulaire ;
- monolithique ;
- à plaques.

Comme nous l'avons vu précédemment, les réacteurs monolithiques et multitubulaires sont utilisés comme alternative au lit fixe lorsque l'échange de chaleur est nécessaire. Néanmoins, les problèmes de transfert thermique subsistent toujours, même s'ils sont amoindris, de plus ces réacteurs possèdent une certaine inertie thermiquement et la répartition des fluides dans les tubes ou les canaux est difficile à équilibrer.

Depuis quelques années, les réacteurs à plaques font leur apparition, ils sont faciles à contrôler thermiquement et ont un temps de réponse rapide en régime transitoire.

Ainsi, les structures d'échangeurs compacts constituent une solution technologique séduisante.

En effet, ces structures ont déjà fait leurs preuves en tant que technologie innovante pour les échangeurs de chaleur dans le monde industriel et présentent des avantages par rapports aux autres technologies de réacteurs structurés :

- par rapport aux réacteurs multitubulaires et monolithiques, le contrôle de la température est meilleur (notamment au niveau du temps de réponse en régime instationnaire) ;
- par rapport aux microstructures, leur fabrication se fait déjà à un niveau industriel. En effet, les ailettes et les mousses sont utilisées sur des échangeurs de chaleur industriels. De plus, le scale-up est beaucoup plus aisé car il n'y a pas les problèmes liés à la distribution des fluides.

Pour cette étude, on a donc choisi d'opérer avec un réacteur à plaques présentant des macrostructures telles que :

- les ailettes droites ;
- les ailettes décalées ;
- les mousses.

Ainsi, l'échangeur-réacteur structuré semble être un candidat parfait pour améliorer la conversion et la sélectivité d'une réaction catalytique par un meilleur contrôle de la température. De plus, l'amélioration de la sélectivité diminue la consommation en matière première, ce qui abaisse le coût de l'opération. Globalement, l'intensification des procédés à travers l'utilisation d'échangeurs

multifonctionnels permet une réduction significative des coûts d'investissement et de fonctionnement via l'optimisation du procédé (Charpentier, 2005).

Objectifs et organisation de l'étude

L'objectif principal de ce travail consiste à évaluer la pertinence d'utiliser des géométries d'échangeurs compacts comme réacteur catalytique afin de les comparer à des technologies traditionnelles telles que le lit fixe. De plus, le développement d'une modélisation permettra de fixer les bases pour la conception des échangeurs-réacteurs en réaction catalytique gaz / solide.

Le chapitre 1 détaille tout d'abord les éléments bibliographiques sur les réacteurs structurés afin de mettre en avant l'intérêt de l'utilisation des structures d'échangeur compact telles que les mousses ou les ailettes. Le caractère multifonctionnel de l'échangeur-réacteur nécessite d'avoir une connaissance précise des phénomènes hydrodynamique et thermique, et des phénomènes contrôlant la réaction catalytique hétérogène. Pour cela, l'étude bibliographique du chapitre 1 présente :

- les propriétés géométriques et thermo-hydrodynamiques de chaque structure étudiée afin de comprendre ces phénomènes et de pouvoir les modéliser ;
- les étapes de la réaction catalytique hétérogène pour comprendre ce qui régit la vitesse de réaction (la transformation chimique ou les phénomènes de transferts).

L'étude de l'échangeur-réacteur s'appuie sur une réaction chimique modèle. Au chapitre 2, le choix de la réaction de vapo-reformage du méthanol est argumenté. Puis, une étude bibliographique permet de détailler la réaction du point de vue de sa cinétique et de ses mécanismes réactionnels afin de disposer de données suffisantes pour comprendre son fonctionnement (avec les produits secondaires possibles) et modéliser la cinétique lors de l'étude numérique du réacteur.

Pour mener à bien l'étude de l'échangeur-réacteur, plusieurs dispositifs expérimentaux ont été réalisés dans le but:

- de caractériser d'un point de vue hydrodynamique et thermique l'échangeur-réacteur, afin d'établir les corrélations spécifiques à chaque structure interne ;
- de tester en réaction les performances de chaque géométrie envisagée pour les comparer.

Le chapitre 3 s'attache à décrire ces dispositifs expérimentaux tant du point de vue matériel que du point de vue de la méthode d'exploitation. De plus, différentes méthodes de dépôts catalytiques ont été testées pour choisir le catalyseur qui sera utilisé pour l'étude systématique des différentes structures.

Le chapitre 4 présente et commente les résultats obtenus avec les dispositifs expérimentaux détaillés au chapitre précédent pour les tests systématiques des différentes configurations de l'échangeur-réacteur. Dans un premier temps, ils permettent d'adapter des modèles physiques et chimiques représentatifs de chaque configuration de l'échangeur-réacteur afin de pouvoir le modéliser. Dans un second temps, les différentes géométries sont comparées par rapport à leurs performances thermo-hydrauliques et à leur taux de conversion en méthanol.

Enfin, au chapitre 5, la modélisation numérique de l'échangeur-réacteur est présentée en détail. Elle s'appuie sur les éléments expérimentaux établis lors du chapitre 4. Ce modèle sert ensuite au dimensionnement d'un échangeur-réacteur pour produire de l'hydrogène destiné à alimenter une pile à combustible pour une automobile.

CHAPITRE 1. Revue bibliographique sur les réacteurs structurés

Les réacteurs catalytiques structurés présentent certains avantages par rapport aux technologies traditionnelles type lit fixe grâce au couplage de la réaction avec le transfert de chaleur dans le même appareil : on parle alors de réacteurs multifonctionnels.

Le terme de réacteur multifonctionnel définit un équipement dans lequel les performances de la réaction chimique (conversion et / ou sélectivité) sont améliorées par l'association d'un ou de plusieurs phénomènes de transfert (masse, chaleur, quantité de mouvement), voire d'une autre réaction. Ainsi, des opérations unitaires sont combinées entre elles (Westerterp, 1992 ; Agar, 1999).

Cette réduction du volume du procédé (par la diminution du nombre d'équipement) conduit à la baisse des coûts d'investissement et à une économie d'énergie par une meilleure maîtrise. De plus, l'amélioration de la sélectivité diminue la consommation en matière première, ce qui abaisse le coût de l'opération. Globalement, l'intensification des procédés à travers l'utilisation des réacteurs multifonctionnels permet une réduction significative des coûts d'investissement et de fonctionnement via l'optimisation du procédé (Charpentier, 2005).

Ce chapitre détaille dans une première partie les éléments bibliographiques sur les réacteurs structurés. Les dispositifs éprouvés industriellement ainsi que quelques technologies innovantes sont présentés afin de mettre en avant l'intérêt de l'utilisation des structures d'échangeur compact telles que les mousses ou les ailettes.

Le caractère multifonctionnel de ces échangeurs-réacteurs nécessite la connaissance des modèles physiques variés (hydrodynamique, thermique, phénomènes contrôlant la réaction catalytique hétérogène). Ainsi, les propriétés géométriques et thermo-hydrodynamiques de chaque structure étudiée dans ce travail de thèse sont présentées afin de comprendre ces phénomènes et de pouvoir les modéliser.

Enfin, les étapes de la réaction catalytique hétérogène sont expliquées et développées afin de comprendre ce qui régit la vitesse de réaction (la transformation chimique ou les phénomènes de transferts).

1. Réacteurs structurés

Dans un réacteur à lit fixe, le catalyseur, sous forme de grains ou de poudre, est réparti uniformément dans le volume du réacteur. Par conséquent, les pertes de charge deviennent importantes et des profils de température et de concentration se développent le long du réacteur. De plus, le lit fixe possède une faible efficacité en transfert thermique radial au niveau du lit catalytique et une résistance au transfert de chaleur dans la région proche de la paroi du réacteur. Ainsi, les réactions endothermiques ou exothermiques provoquent l'apparition de points froids ou chauds. Le fait d'avoir un réacteur non isotherme conduit à une diminution de l'efficacité du catalyseur par unité de volume. Enfin, son temps de réponse lors du démarrage ou en régime transitoire est long.

Ainsi, les réacteurs structurés sont développés afin de pallier ces problèmes en diminuant les pertes de charge et améliorant les transferts de chaleur de façon significative, ce qui a pour conséquence une meilleure efficacité du catalyseur.

1.1. Différents types de réacteurs structurés

Les réacteurs structurés peuvent être classés selon leur géométrie :

- Les réacteurs multitubulaires : le catalyseur est contenu dans des tubes placés en parallèle et baignant dans un fluide caloporteur qui assure l'échange thermique. Ce type de réacteur est utilisé pour des réactions fortement endothermiques ou exothermiques pour lesquels la réalisation adiabatique n'est pas possible. Cette technologie améliore l'échange thermique mais elle présente un problème au niveau de son hydrodynamique. En effet, pour réaliser un même débit de fluide dans chaque tube, le lit catalytique doit être réparti de la même manière dans chacun d'eux ce qui complique sa mise en œuvre lors du chargement du catalyseur.

Les réacteurs multitubulaires améliorent l'échange thermique par rapport au lit fixe du côté tube ce qui permet de réaliser des réactions fortement endothermiques ou exothermiques. Toutefois, la limitation provenant souvent du côté calandre, cette intensification ne permet pas des réactions rapides à haute température.

- Les réacteurs monolithiques : les monolithes sont couramment envisagés pour apporter une solution efficace face aux problèmes du réacteur tubulaire et ils sont principalement utilisés pour lutter contre la pollution. Ils sont donc mis en œuvre dans le cas de réactions très rapides nécessitant des débits importants de gaz afin de minimiser les pertes de charge. Tout en réduisant les pertes de charge, les monolithes permettent d'obtenir des surfaces géométriques de contact équivalentes à celles fournies par des particules de catalyseur.

Les avantages des monolithes par rapport au lit fixe résident dans la faible perte de charge engendrée et l'amélioration des transferts thermiques aux parois. Par contre, pour des réacteurs de grande taille, la mise en œuvre des monolithes présente des difficultés quant à la répartition équilibrée des fluides dans tous les canaux en parallèle.

- Les réacteurs à plaques : c'est une technologie récente inspirée des échangeurs à plaques, à une échelle macro ou micrométrique. Cette géométrie, comme les monolithes, est enduite de catalyseur et permet de réduire les pertes de charge. De plus, l'écoulement des fluides réactionnels et du fluide caloporteur peut se faire aussi bien en co ou contre-courant qu'en

courant croisé. Enfin, les échanges de chaleur sont plus facilement optimisés que sur des géométries tubulaires ou à monolithes.

Les réacteurs à plaques ont l'avantage par rapport aux autres technologies de disposer d'un très bon transfert thermique des deux côtés (procédé et utilité) qui permet un contrôle précis des températures donc de la réaction.

1.2. Technologies innovantes

Le paragraphe précédent a permis de présenter les géométries possibles pour les réacteurs structurés. Cette thématique de recherche bénéficie d'un intérêt très important de la part de la communauté des chercheurs qui développent sans cesse des technologies innovantes pour pallier les problèmes liés à l'utilisation des réacteurs à lit fixe.

Ainsi, Karim *et al.* (2005^b) ont démontré l'intérêt de l'utilisation des réacteurs structurés avec les parois enduites de catalyseur en comparant expérimentalement, et en modélisation, le lit fixe et le microréacteur avec les parois enduites de catalyseur dans le cas de la réaction endothermique de vapo-reformage du méthanol.

Pour éliminer les points froids et donc utiliser toute l'activité intrinsèque du catalyseur, il faut être en fonctionnement isotherme, c'est-à-dire avoir un lit fixe d'un diamètre de 300 μ m, mais avec des pertes de charge très limitantes. Les mesures expérimentales ont montré que le dépôt du catalyseur sur les parois donne les mêmes performances que le lit fixe isotherme puisque le transfert de chaleur se fait directement à travers les parois et non à travers tout le lit. De plus, les pertes de charge sont beaucoup plus faibles. Enfin, le diamètre du réacteur (de 4,1 à 0,20 mm) et l'épaisseur de la couche catalytique (de 15 à 94 μ m) n'ont pas d'influence sur la productivité du réacteur par unité de masse de catalyseur. Il n'y a donc aucune limitation diffusionnelle et la couche catalytique étant isotherme, il n'y a pas de limitation au transfert de chaleur.

L'utilisation d'un réacteur structuré avec les parois enduites de catalyseur permet donc de minimiser les pertes de charge par rapport au lit fixe tout en ayant un fonctionnement isotherme du réacteur.

L'intérêt étant démontré, l'étude bibliographique qui suit met en avant des solutions technologiques innovantes pour les géométries tubulaires et monolithiques dans un premier temps puis pour les géométries à plaques.

1.2.1. Réacteurs multitubulaires et monolithiques

Concernant les réacteurs multitubulaires et monolithiques, les études de Kirillov *et al.* (1998), de Seo *et al.* (2003) et Kolodziej *et al.* (2007) sont intéressantes du point de vue de leur démarche scientifique :

- Kirillov *et al.* (1998) transforment un réacteur tubulaire afin d'améliorer ses performances thermiques ;
- Seo *et al.* (2003) dérivent l'utilisation d'un échangeur de chaleur tubulaire pour lequel le transfert thermique est optimisé afin d'y incorporer une réaction catalytique ;
- Kolodziej *et al.* (2007) analysent les problèmes liés à l'utilisation de monolithes et développent un réacteur structuré innovant.

Kirillov *et al.* (1998) améliorent les transferts de chaleur d'un réacteur tubulaire conventionnel en combinant la surface où se produit le dégagement de chaleur et celle où se fait l'échange de chaleur : il s'agit d'un échangeur de chaleur catalytique. En effet, le fluide caloporteur circule dans les tubes et non plus dans la calandre et le catalyseur n'est plus sous forme de lit fixe dans les tubes mais placé autour des tubes. Ainsi, l'échange de chaleur est favorisé et se fait plus localement au niveau du catalyseur. Le principe de fonctionnement est schématisé ci-dessous.

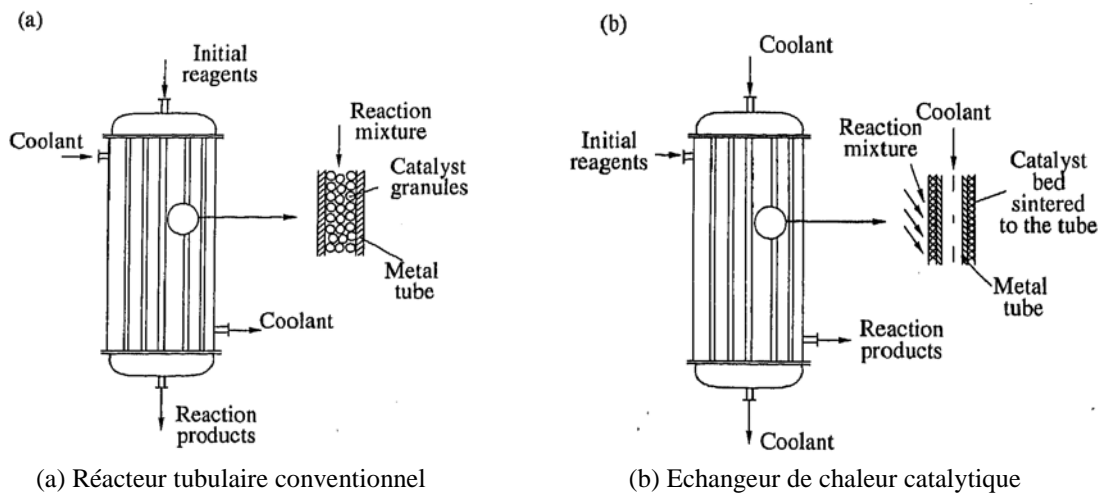


Figure 1.1 : Schéma montrant le principe du réacteur tubulaire conventionnel et de l'échangeur de chaleur (Kirillov *et al.*, 1998)

Cette nouvelle technologie permet une meilleure productivité du lit catalytique grâce à la température uniforme de la couche catalytique et à la meilleure conductivité thermique de la zone poreuse entourant la surface d'échange. Des réactions fortement exothermiques peuvent donc avoir lieu dans ce réacteur sans risque de surchauffe (Kirillov *et al.*, 2001).

Kirillov *et al.* (1998) ont donc inversé la place des fluides procédé et caloporteur dans un réacteur classique multitubulaire. Sur ce même principe, Seo *et al.* (2003) étudient l'utilisation d'un échangeur

tubulaire à ailettes pour les réactions de combustion catalytique. L'échangeur tubulaire est classiquement employé pour les bouilleurs et les échangeurs de chaleur.

Le tube à ailettes est imprégné de catalyseur et peut ainsi jouer le rôle de générateur de chaleur et d'échangeur de chaleur. Le mélange carburant - air réagit sur la surface catalytique de l'échangeur et génère ainsi de l'énergie qui est transférée à l'air ou à l'eau (fluide caloporteur) circulant dans les tubes comme l'illustre le schéma suivant.

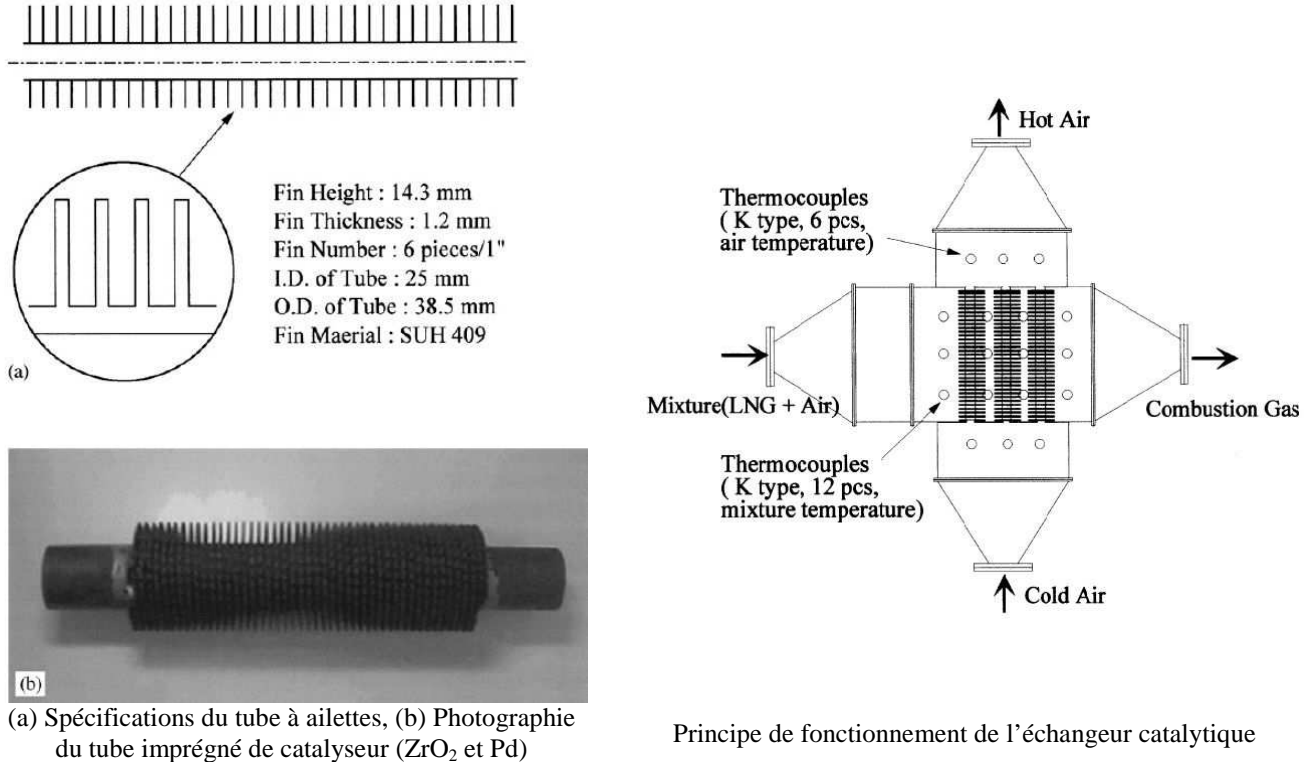


Figure 1.2 : Illustration du procédé étudié par Seo et al. (2003)

Les résultats expérimentaux ont montré que la performance de la combustion catalytique est plus significativement influencée par la vitesse d'entrée des réactifs que par leur température d'entrée ou leur ratio équivalent. De plus, la surface spécifique du catalyseur est un paramètre critique pour l'obtention de la conversion complète des réactifs.

Une modélisation 3D en écoulement laminaire et régime stationnaire a aussi montré que le modèle d'écoulement à travers les tubes à ailettes et la disposition de ces tubes affectent fortement les performances de la combustion catalytique. L'homogénéisation de l'écoulement, par l'introduction de parois dans l'échangeur catalytique permet d'augmenter la conversion. Enfin, la conversion augmente avec le nombre d'ailettes et la diminution de leur épaisseur.

Quant à l'étude de Kolodziej *et al.* (2007), elle analyse les défauts des monolithes afin de développer une solution alternative et innovante. Ainsi, ils proposent l'utilisation d'un réacteur formé de structures métalliques avec des canaux courts.

Dans le cas des monolithes, les transferts de chaleur et de masse entre le flux gazeux et la paroi sont de faible intensité à cause du régime laminaire. La seule solution actuelle est d'augmenter la longueur du réacteur.

En observant l'évolution du profil de vitesse de l'écoulement laminaire, on observe deux zones distinctes :

- en entrée : l'écoulement laminaire n'est pas totalement établi et les profils de température, vitesse et concentration ne sont pas paraboliques ;
- sur la partie restante : l'écoulement laminaire est totalement établi.

Ainsi, les coefficients de transfert de masse et de chaleur sont plus élevés dans la section d'entrée comparée à la section en écoulement laminaire établi, ce qui démontre l'intérêt de l'utilisation de canaux courts.

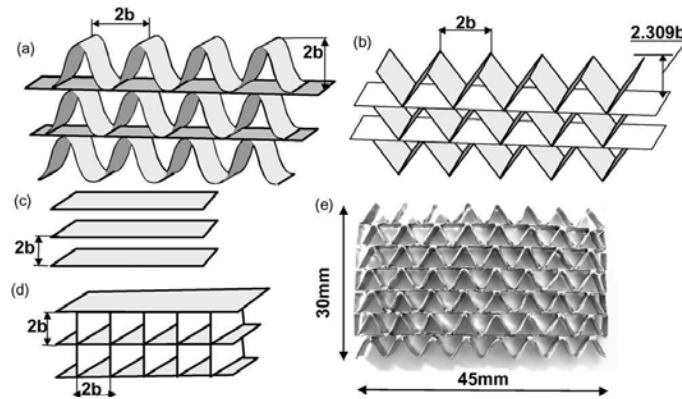


Figure 1.3 : Structures avec des canaux courts de différentes formes géométriques : (a) sinusoïdale, (b) triangulaire, (c) plaques parallèles, (d) carrée, (e) photographie d'une unité de forme triangulaire avec des canaux de 3 mm de long (Kolodziej et al., 2007)

Cette solution permet d'être en écoulement laminaire non établi et, par conséquent, d'augmenter les transferts de masse vers la surface catalytique et de limiter les résistances diffusionnelles.

Ainsi, en comparant cette structure avec un monolithe en céramique en terme de coefficient de transfert, perte de charge et cinétique :

- dans le cas de la limitation diffusionnelle : les structures triangulaires et sinusoïdales ont une efficacité 2 à 3 fois plus importante ;
- lorsque la cinétique est prise en compte :
 - à faible température, lorsque le procédé est limité par la cinétique, l'efficacité des monolithes et des structures est similaire ;
 - à plus forte température, le monolithe est limité par le transfert de masse et l'efficacité des structures est meilleure ;
- concernant la vitesse du fluide : les structures sont avantageuses pour des nombres de Reynolds faibles à modérés. A l'inverse, le monolithe a une meilleure efficacité pour des

nombres de Reynolds plus élevés, à cause des pertes de charge plus faibles que dans le cas des structures.

Ces études ont permis des progrès notables par rapport au lit fixe avec un meilleur contrôle de la température du réacteur et de ce fait un fonctionnement isotherme qui améliore la conversion de la réaction. Néanmoins, les transferts thermiques sont plus faciles à contrôler sur des structures à plaques que sur des structures tubulaires ou monolithiques.

En effet, Giroux *et al.* (2004) confrontent les réacteurs monolithiques aux réacteurs à plaques macro structurés dans une étude sur les réacteurs structurés comme alternative au lit catalytique pour la production de l'hydrogène en industrie.

- Les monolithes en céramique : c'est un matériau isolant qui dispose d'une importante surface spécifique et qui est utilisé pour les procédés adiabatiques. Ce type de technologie est adapté aux réactions lentes avec un temps de séjour important et qui demandent une charge importante en catalyseur.
- Les structures d'échangeur de chaleur (mousses métalliques, ailettes, métal corrugué) : ce matériel permet un fonctionnement isotherme et il est aussi très flexible pour le contrôle de la température. Son mode de fonctionnement permet donc un dimensionnement afin d'optimiser les performances spécifiques d'une réaction donnée. Contrairement aux monolithes, l'échangeur de chaleur est adapté aux réactions rapides avec un temps de passage court.

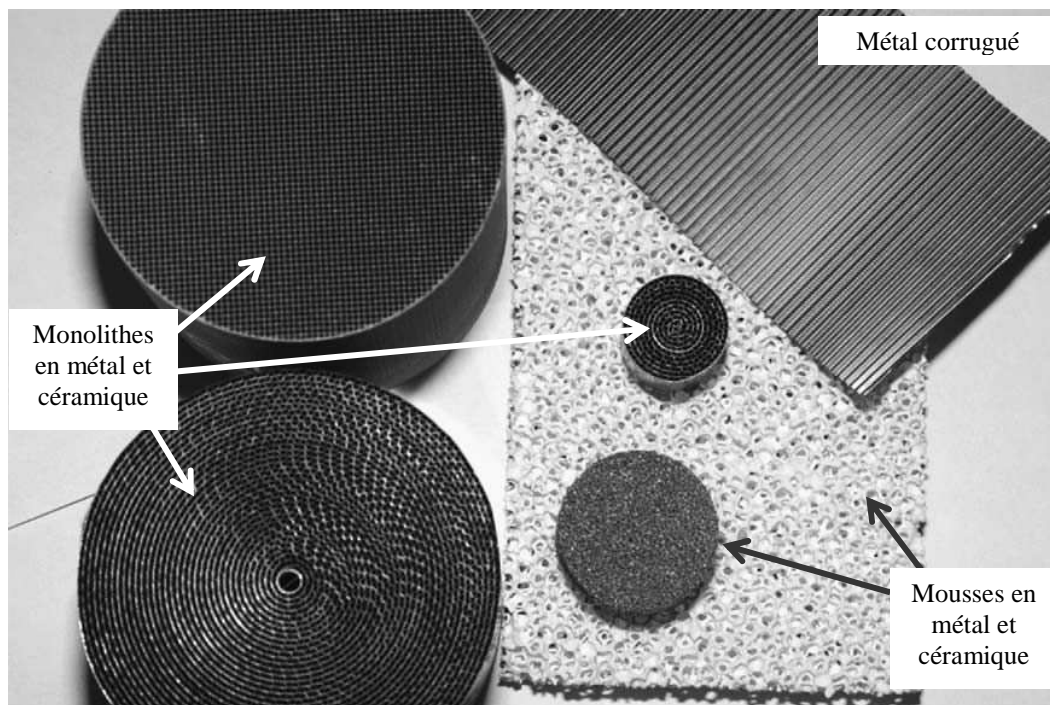


Figure 1.4 : Exemples de structures : monolithes en céramique et en métal, métal corrugué, mousses en céramique et en métal (Giroux *et al.*, 2004)

Ainsi, le catalyseur est déposé sur les parois en washcoat (mélange de la phase active du catalyseur avec des stabilisants et une couche, d'alumine par exemple, qui permet de développer une importante surface spécifique). Le matériau du réacteur doit donc être compatible avec le dépôt catalytique. Dans le cas des structures d'échangeurs, le métal n'est pas toujours compatible avec le catalyseur et son expansion thermique peut poser des problèmes d'adhérence.

Les monolithes en céramique ont des pertes de charges plus élevées que les structures d'échangeurs mais elles restent toujours inférieures à celles du lit fixe.

Le fait d'utiliser des structures par rapport au lit catalytique permet de réduire la taille et le poids, le réacteur devient plus facile à chauffer et offre une meilleure réponse aux transitions thermiques.

A cause de la nature endothermique de la réaction, le procédé de vapo-reformage est souvent limité par le transfert de chaleur. Par conséquent, un transfert de chaleur rapide vers le catalyseur est crucial pour accélérer la vitesse de réaction. Ainsi, pour le dimensionnement d'un échangeur réacteur en catalyse hétérogène, la surface spécifique disponible est importante pour le transfert de chaleur mais aussi pour le dépôt du catalyseur (il faut assez de catalyseur pour la réaction). Les mousses métalliques ou ailettes sont donc bien utiles pour développer de la surface spécifique.

Cette étude montre l'intérêt de l'utilisation d'un échangeur-réacteur à plaques pour l'amélioration du contrôle thermique d'une réaction rapide par rapport à l'utilisation de structures monolithiques.

1.2.2. Réacteurs à plaques

Les réacteurs à plaques peuvent être divisés selon deux catégories suivant la taille de leur structuration :

- Les macrostructures ;
- Les microstructures.

a. Macrostructures :

De Wild *et al.* (2000) ont comparé expérimentalement l'utilisation de supports catalytiques en métal offrant de bonnes caractéristiques pour le transfert de chaleur, bénéfiques en régime transitoire, au lit fixe.

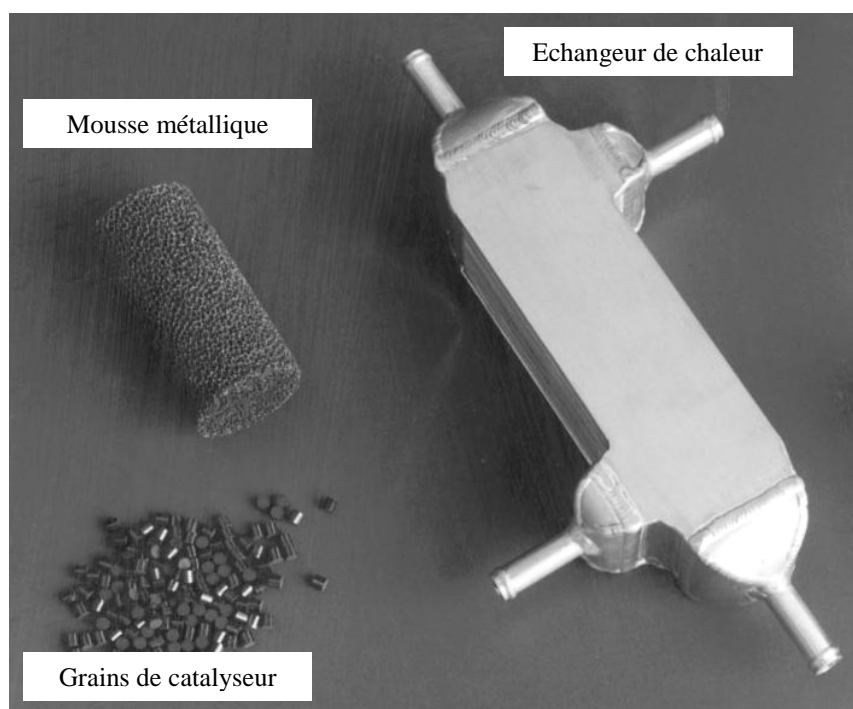


Figure 1.5 : Structures catalytiques : grains de catalyseur commercial, mousse métallique enduite et échangeur de chaleur en aluminium (De Wild et al., 2000)

Ils ont montré la faisabilité de l'enduction du catalyseur sur de telles structures en obtenant une épaisseur moyenne du dépôt comprise entre 5 et 10 μ m.

Le tableau suivant présente les principaux résultats obtenus lors de l'étude.

Structure catalytique	Lit fixe	Mousse	Echangeur de chaleur
Poids de catalyseur (g)	74	17	18
Forme du catalyseur	Particules de 1,2 à 2mm	Washcoat	Washcoat
Forme du réacteur	Réacteur tubulaire	cylindrique	boîte
Volume du réacteur (L)	0,077	0,2	0,23
Température à une conversion en méthanol de 95% (°C)	280	250	230
Différence de température du gaz entre l'entrée et la sortie (°C)	80-90	5-10	<2
Diminution de la conversion en méthanol après 150h (%)	1,5	10	15

Tableau 1.1 : Principaux résultats de l'étude de De Wild et al. (2000) pour le lit fixe, la mousse d'aluminium enduite et l'échangeur d'aluminium enduit

L'échangeur de chaleur en aluminium présente l'activité par gramme de catalyseur la plus élevée grâce à ses bonnes propriétés en transfert de chaleur. Par contre, la désactivation du catalyseur se fait plus vite qu'en lit fixe à cause d'une plus faible quantité de catalyseur.

Cette étude met en avant les avantages importants concernant l'efficacité des réacteurs à plaques au niveau du transfert de chaleur et de nombreux articles récents exploitent ce potentiel en étudiant le couplage de réactions endothermique et exothermique afin d'utiliser au mieux cette caractéristique et de créer des systèmes intégrant une maîtrise énergétique.

Pour montrer la faisabilité de tels réacteurs, Zanfiri *et al.* (2003) ont fait l'étude numérique du vapo-reformage du méthane couplé à la combustion catalytique du méthane dans un réacteur catalytique à plaques avec un dépôt catalytique de quelques microns d'épaisseur sur les parois. La simulation 2D modélise la distribution de concentration et de température à l'intérieur du réacteur. Ainsi, cinq différents domaines sont identifiés : le canal du reformage, la couche catalytique pour le reformage, la paroi, la couche catalytique pour la combustion et le canal de la combustion (voir schéma ci-après).

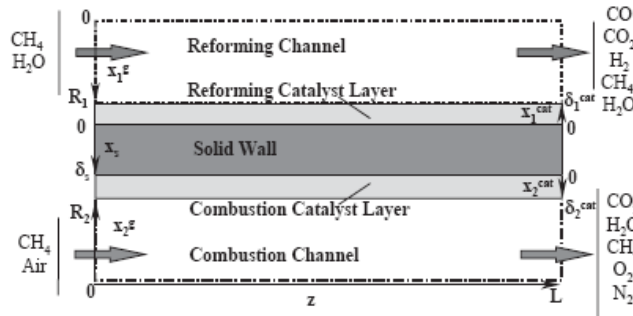


Figure 1.6 : Schéma de la géométrie d'une plaque du réacteur catalytique à plaques modélisé (Zanfiri *et al.*, 2003)

L'étude d'un cas de base simulant des conditions opératoires similaires au reformage du méthane en industrie a montré que :

- une alimentation en carburant ainsi qu'une activité catalytique adaptées dans le canal combustion permet d'apporter la chaleur nécessaire à la fois au chauffage des réactifs et à la réaction endothermique ;
- le gradient de température dans l'épaisseur de la paroi n'excède pas 0,5K ;
- le gradient de température dans la phase gazeuse sur la hauteur du canal n'est que de 40K comparé au gradient radial de température de 250K dans les reformeurs conventionnels ;
- la résistance au transfert de masse a diminué au niveau des interfaces par rapport à un réacteur conventionnel.

Ainsi, par rapport à un reformeur industriel, le volume du réacteur et le poids de catalyseur diminuent d'un facteur 2.

Ensuite, l'influence de l'épaisseur de la couche catalytique et celle de la hauteur des canaux ont été étudiées :

- influence de la hauteur du canal : à même débit entrant pour une hauteur de canal comprise entre 0,5 et 2 mm, il n'y a pas de différence significative sur les performances du réacteur. Par

contre, à même vitesse d'entrée, l'augmentation de la hauteur du canal diminue la conversion et lisse le profile de température le long du réacteur ;

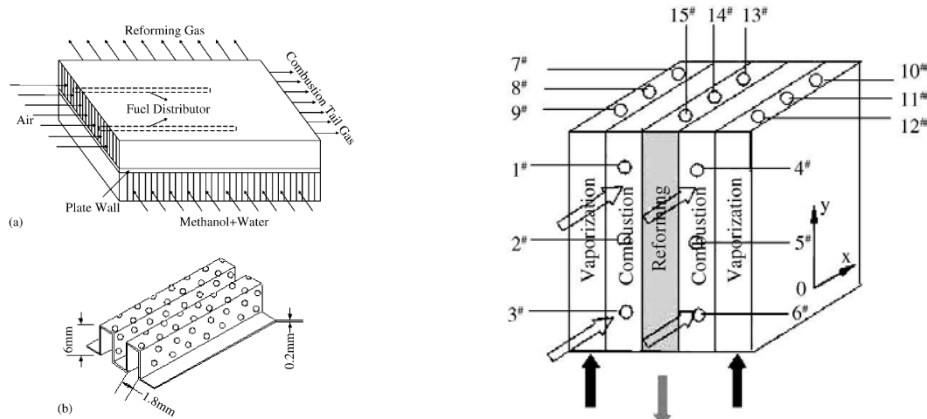
- influence de l'épaisseur de la couche catalytique : son augmentation, avec un rapport débit entrant sur volume de catalyseur constant, diminue la conversion en sortie. Il y a aussi des changements significatifs sur les profils de température.

Le reformage du méthane couplé à sa combustion catalytique dans un réacteur catalytique à plaque est faisable si les débits, la hauteur des canaux, la quantité de catalyseur et son épaisseur sont convenablement dimensionnés.

Pan *et al.* (2005) ont utilisé des structures d'échangeurs compacts (ailettes droites perforées) pour étudier le couplage de la réaction endothermique de vapo-reformage du méthanol avec la réaction exothermique de combustion catalytique avec intégration d'un évaporateur.

Le réacteur en inox est chargé de grains de catalyseurs :

- vapo-reformage du méthanol : catalyseur du type $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, broyé entre 0,442 et 0,681mm ;
- combustion catalytique : catalyseur du type $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ de 1 mm de diamètre.



(a) configuration à courant croisé du reformeur à plaques et ailettes, (b) schéma d'une ailette droite perforée

configuration du reformeur à plaques et ailettes avec la combustion catalytique couplée au vapo-reformage et à la combustion

Figure 1.7 : Schémas du reformeur à plaques et ailettes (Pan *et al.*, 2005)

Pour la mise en fonctionnement, le réacteur est tout d'abord chauffé par la réaction de combustion, puis une fois la température atteinte, l'eau et le méthanol sont alimentés pour la vaporisation et la réaction de vapo-reformage. Côté reformage et vaporisation, la température est uniforme alors que côté combustion, elle n'est uniforme ni à l'entrée, ni à la sortie, à cause d'un problème de distribution des gaz.

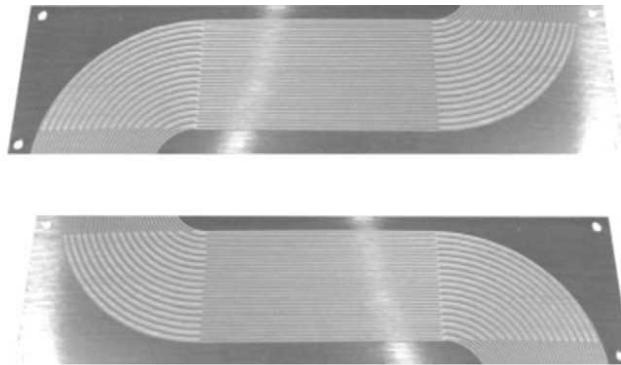
Le bon contrôle de la température permet un fonctionnement autotherme et donc d'obtenir une forte conversion en méthanol pour une faible concentration en monoxyde de carbone.

Enfin, le reformeur à plaques et ailettes est aisément dimensionné par l'augmentation du nombre de modules.

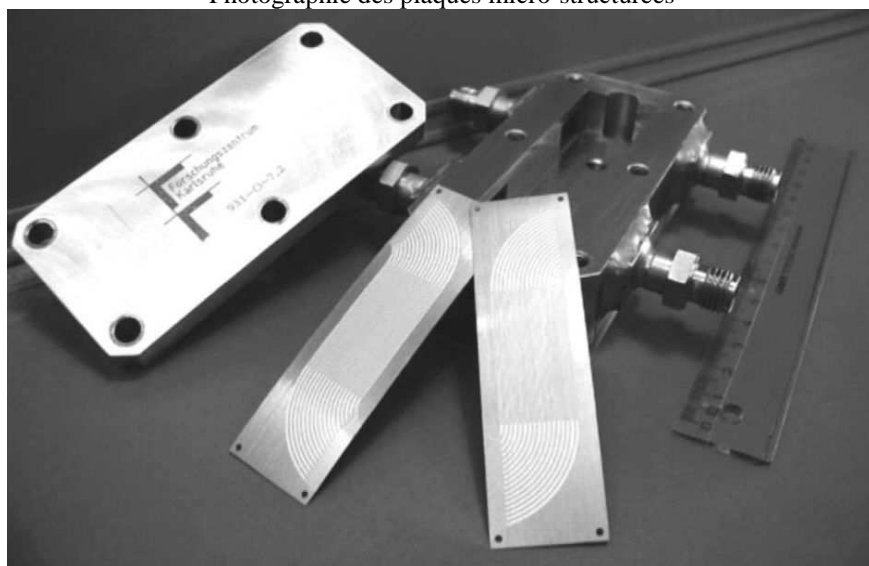
Les macrostructures présentent beaucoup d'avantages : outre les capacités d'échange thermique très élevées, la technologie des échangeurs compacts est utilisée industriellement Son mode de fabrication ainsi que sa mise en œuvre afin d'optimiser les échanges thermiques sont donc bien connus. Toutefois, la mise en œuvre du catalyseur sur de telles structures peut être délicate à cause notamment de la dilatation ou rétraction de la structure.

b. Microstructures

Reuse *et al.* (2004) ont étudié le couplage du vapo-reformage et de l'oxydation totale du méthanol dans un réacteur micro-structuré. Le réacteur est constitué de deux passages afin de mettre en œuvre les deux réactions de façon séparée en co-courant ou contre-courant. La partie réactionnelle se situe au niveau des canaux droits, la partie en S sert à la distribution des fluides (voir schéma ci-dessous). Le but de ce réacteur est d'avoir un fonctionnement autotherme.



Photographie des plaques micro-structurées



Réacteur avec les deux plaques permettant le couplage des réactions endothermique et exothermique par échange de chaleur

Figure 1.8 : Photo du réacteur construit par le Centre de Recherche de Karlsruhe (Reuse *et al.*, 2004)

Les expérimentations ont montré que la dynamique thermique du réacteur est très bonne, il est donc possible d'augmenter la température de 10°C en 60s, en faisant réagir plus de méthanol dans la réaction d'oxydation totale. Pour la réaction de vapo-reformage, la conversion du méthanol suit l'évolution de la température aussi bien lorsque celle-ci augmente ou diminue. Le réacteur est plus performant avec un fonctionnement en contre-courant tant au niveau de la conversion du méthanol, qu'au niveau de la sélectivité en dioxyde de carbone.

Pour les réacteurs micro-structurés, l'application principale trouvée dans la littérature concerne les réactions de vapo-reformage. En effet, ces réacteurs sont très compacts et ont un temps de réponse rapide en régime transitoire, ils peuvent de ce fait s'intégrer dans un système avec la pile à combustible permettant à la fois une production d'hydrogène et aussi une maîtrise de l'énergie.

Le réacteur micro structuré présente plusieurs avantages par rapport au réacteur macro structuré :

- *Les dimensions réduites impliquent des temps de diffusion très courts, l'influence du transfert de masse sur la vitesse de réaction est donc fortement diminuée ;*
- *Le transfert thermique est nettement amélioré.*

Par conséquent, il est particulièrement bien adapté aux réactions rapides et très exothermiques du fait du contrôle très précis de la température ainsi qu'aux réactions explosives grâce à son petit volume.

Toutefois, le réacteur micro structuré présente quelques inconvénients :

- *les procédés de fabrication sont généralement coûteux car ils demandent d'une part un équipement adapté et d'autre part du temps pour leur fabrication lié à la complexité des structures ;*
- *l'extrapolation à l'échelle industrielle pose problème à cause de la distribution des fluides dans les différents réacteurs.*

Le réacteur micro structuré est donc dédié aux applications de laboratoire telles que le screening du catalyseur ou des applications industrielles de faible tonnage. Il ne constitue pas l'objet de cette étude.

1.3. Synthèse

Les réacteurs structurés constituent une solution intéressante dans le cadre de l'intensification des procédés et du développement durable grâce :

- au contrôle thermique de la réaction qui améliore la conversion mais aussi la sélectivité ;
- au couplage direct de la réaction et du transfert thermique qui permet l'intégration de ce type de procédé dans une chaîne de fabrication avec réutilisation des fluides chauds ou froids et ainsi une économie d'énergie ;

- à sa compacité qui permet la fabrication de systèmes intégrés avec le couplage de réactions endothermique et exothermique.

Par contre, les réacteurs structurés ont aussi des inconvénients :

- une baisse d'activité du catalyseur plus rapide due à une quantité plus faible ;
- le remplacement du catalyseur.

De plus, cette étude bibliographique a permis de mettre en avant l'intérêt de l'utilisation de géométries macro structurées telles que les ailettes ou les mousses :

- Par rapport aux réacteurs multitubulaires et monolithiques, le contrôle de la température est meilleur (notamment au niveau du temps de réponse en régime instationnaire et pour les réactions rapides) ;
- Par rapport aux microstructures, leur fabrication se fait déjà à un niveau industriel. En effet, les ailettes et les mousses sont utilisées sur des échangeurs de chaleur industriels. De plus, le scale-up est beaucoup plus aisé car il n'y a pas les problèmes liés à la distribution des fluides.

Enfin, l'étude de structures telles que les ailettes ou les mousses métalliques est innovante et très peu rencontrée dans la littérature.

C'est donc pour toutes ces raisons que nous avons choisi de baser ce travail de thèse sur l'utilisation de macrostructures de type échangeur compact.

Le caractère multifonctionnel des échangeurs-réacteurs nécessite la connaissance des modèles physiques mettant en jeu diverses performances (hydrodynamique, thermique, phénomènes contrôlant la réaction catalytique hétérogène). Ainsi, la suite de l'étude bibliographique détaille les propriétés géométriques et thermo-hydrodynamiques de chaque structure étudiée dans ce travail de thèse pour finir avec la caractérisation de la réaction catalytique dans un solide poreux.

2. Modèles physiques des échanges thermiques et des pertes de pression

Comme nous l'avons vu précédemment, ce travail de thèse repose sur l'étude de réacteurs catalytiques continus à plaques avec des géométries telles que les ailettes droites et décalées et les mousses, le lit fixe servant de référence.

Chaque géométrie est donc présentée en détail avec leurs caractéristiques thermo-hydrodynamiques afin de comprendre ces phénomènes et de les intégrer à la modélisation du réacteur.

2.1. Lit fixe

Afin de comparer les géométries d'échangeur compact lors de la réaction à une géométrie classique de l'industrie, la configuration en lit fixe est utilisée.

Coefficient de frottement :

Pour estimer les pertes de charge dans le réacteur à lit fixe, la relation d'Ergun (Schweich D., 2001) est couramment utilisée :

Bilan de quantité de mouvement :

$$-\frac{dp}{dz} = f \frac{\rho u_v^2}{d_p} (\pm \rho g) \quad (1.1)$$

avec le facteur de frottement f tel que :

$$f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \left(a + b \frac{1-\varepsilon}{\text{Re}} \right) \quad (1.2)$$

avec ε la porosité du lit catalytique

Dans ce cas le nombre de Reynolds s'exprime de la manière suivante :

$$\text{Re} = \frac{\rho u_v d_p}{\mu} \quad (1.3)$$

avec d_p le diamètre des particules de catalyseur (m)

u_v la vitesse en fût vide (m.s^{-1})

ρ la masse volumique du fluide (kg.m^{-3})

μ la viscosité dynamique (Pa.s)

Les coefficients dépendent du régime d'écoulement et pour un lit homogène constitué par des particules sphériques de dimensions similaires les coefficients a et b sont donnés dans le tableau suivant.

	$\frac{Re}{1-\epsilon} < 500$ Ergun (1952)	$1000 < \frac{Re}{1-\epsilon} < 5000$ Handley & Heggs (1968)
a	1,75	1,24
b	150	368

Tableau 1.2 : Coefficient pour la relation d'Ergun suivant le régime d'écoulement, pour des particules sphériques

Le terme $(\pm \rho g)$ traduit l'éventuelle contribution de la pesanteur selon la direction de l'écoulement en tube vertical. Il est négligeable en phase gazeuse.

Le calcul des pertes de charge est très sensible à la porosité du lit ϵ mais sa mesure n'est pas toujours possible au laboratoire. Toutefois, elle peut être estimée sachant que pour un lit normalement tassé la porosité est comprise entre 0,38 et 0,42.

Enfin, si les particules de catalyseur ne sont pas sphériques, le diamètre moyen des particules peut être calculé de la manière suivante :

$$d_p = 6 \frac{\text{volume du grain}}{\text{surface externe du grain}} \quad (1.4)$$

Coefficient de transfert thermique :

Le nombre de Reynolds (équation 1.3) et le nombre de Nusselt sont définis à partir du diamètre des particules de catalyseur :

$$Nu = \frac{\alpha d_p}{\lambda} \quad (1.5)$$

avec d_p le diamètre des particules de catalyseur (m)
 α le coefficient de transfert de chaleur ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)
 λ la conductivité thermique du fluide ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Le coefficient de transfert thermique peut être calculé avec la corrélation classique de Kunii & Levenspiel (1969) avec $Re > 100$:

$$Nu = 2 + 1,8 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (1.6)$$

Dans ce cas, la surface d'échange secondaire correspond à la surface des grains. Pour les grains sphériques, elle s'exprime de la manière suivante :

$$S_{\text{secondaire}} = \frac{6V(1-\varepsilon)}{d_p} \quad (1.7)$$

avec V le volume du lit fixe (m^3)

ε la porosité du lit

Pour des nombres de Reynolds inférieurs à 100, le nombre de Nusselt chute fortement par rapport à la valeur donnée par la corrélation. Ceci revient à avoir une couche limite infinie pour la conduction et donc un nombre de Nusselt égal à 2. La figure suivante présente des résultats expérimentaux issus de la littérature et montre que pour des nombres de Reynolds inférieurs à 100, le nombre de Nusselt se situe entre 2 et 10^{-3} (zone entourée en rouge sur la figure 1.9).

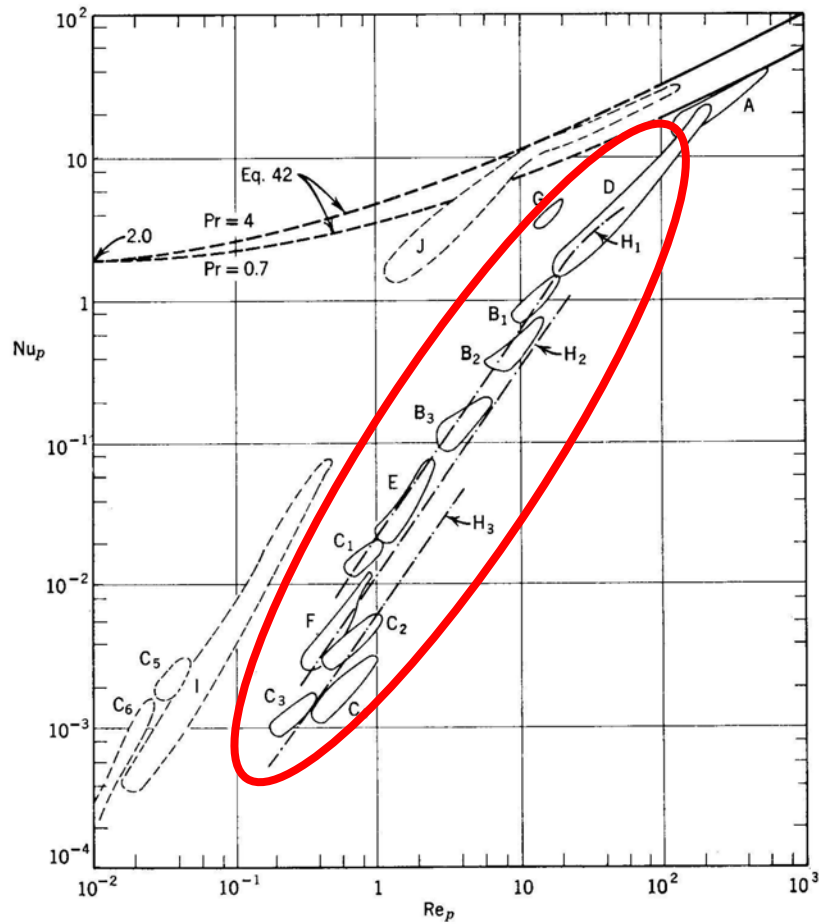


Figure 1.9 : Résultats de la littérature pour les coefficients de transfert de chaleur dans un réacteur à lit fixe (Kunii & Levenspiel, 1969)

Calderbank & Pogerski (1957) ont fait une corrélation plus simple où le nombre de Nusselt est fonction du nombre de Reynolds et de la porosité ε du lit :

$$Nu = 3,6 \left(\frac{Re}{1-\varepsilon} \right)^{0,365} \quad (1.8)$$

Le nombre de Reynolds est défini à l'équation 1.3 et le nombre de Nusselt à l'équation 1.5.

Le coefficient d'échange est, quant à lui, construit par rapport à la surface du réacteur.

Les relations thermo-hydrodynamiques pour les lits fixes sont empiriques et très utiles lorsque les propriétés géométriques des particules de catalyseur sont bien connues ainsi que la porosité du lit. Or ces données ne sont pas toujours disponibles, et il est donc nécessaire de vérifier les résultats obtenus avec ces corrélations avec des mesures expérimentales.

2.2. Ailettes droites et décalées

2.2.1. Caractéristiques géométriques

Les échangeurs à plaques et ailettes :

Les échangeurs de chaleur compacts sont des appareils capables d'échanger une grande quantité de chaleur dans un faible volume. En effet, ces échangeurs, grâce à leur grande compacité, permettent de réduire l'encombrement, le poids et le coût des dispositifs industriels d'échanges thermiques. La compacité est caractérisée par le rapport entre la surface d'échange et l'encombrement, elle s'exprime en m^2/m^3 . Habituellement, un échangeur liquide – gaz est considéré comme compact à partir d'une compacité $C > 700 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

La technologie des échangeurs à plaques et ailettes brasées a été développée par Trane Company pour l'aéronautique. En raison des bonnes propriétés physiques de l'aluminium aux basses températures, l'utilisation de ces échangeurs a ensuite été étendue à de nombreuses applications dans l'automobile, l'aéronautique et en cryogénie pour la liquéfaction des gaz, mais peuvent se trouver dans de nombreuses autres applications industrielles notamment pour les échangeurs - réacteurs. Conçus, fabriqués et vendus par Nordon Cryogénie en France, ces échangeurs sont constitués d'un empilement d'ailettes, séparées par des tôles planes comme le montre la figure suivante. L'ensemble est fermé latéralement par des barres et brasé sous vide dans des fours spéciaux. Dans sa représentation la plus simple, un tel échangeur peut être composé de deux passages : le fluide chaud circulant dans un passage, le fluide froid dans l'autre à contre courant, à co-courant ou à courant croisé.

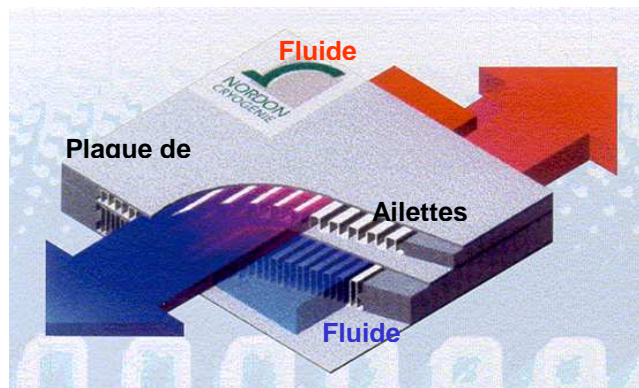
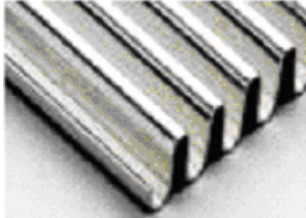


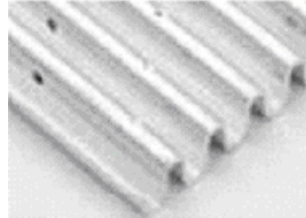
Figure 1.10 : Situation des ailettes dans l'échangeur (Source : Nordon-Cryogénie)

Les ondes ou ailettes sont obtenues par emboutissage d'une feuille d'aluminium sur des presses spéciales. Elles forment des mini-canaux de section rectangulaire dans lesquels vont circuler plusieurs fluides. Les différents types d'ondes rencontrés dans ces échangeurs sont les suivantes :

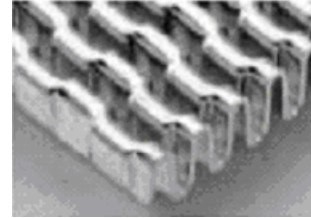
- les ailettes droites ;
- les ailettes droites perforées ;
- les ailettes décalées (dites «serrated fins» ou «offset strip fins» soit OSF).



Ailettes droites



Ailettes droites perforées



Ailettes décalées OSF

Figure 1.11 : Les différents types d'ailettes en aluminium (Source : Nordon-Cryogénie)

Les ailettes sont choisies non seulement pour leurs performances thermiques mais aussi à partir de critères hydrauliques et mécaniques, car les ailettes participent à la tenue mécanique et structurale de l'échangeur. En écoulement monophasique, les ondes perforées favorisent l'homogénéisation de l'écoulement tandis que les ailettes ondulées et OSF empêchent l'établissement des couches limites thermiques, favorisent la turbulence et améliorent donc les transferts thermiques. Pourtant, ces géométries décalées génèrent des pertes de charge bien plus élevées. Le choix des ailettes résulte donc d'un compromis entre intensification thermique et pertes de pression.

Caractéristiques géométriques des ailettes :

Les ondes étudiées sont les ailettes droites perforées et les ailettes décalées OSF. Les caractéristiques géométriques des deux types d'ailettes considérés figurent dans le tableau suivant.

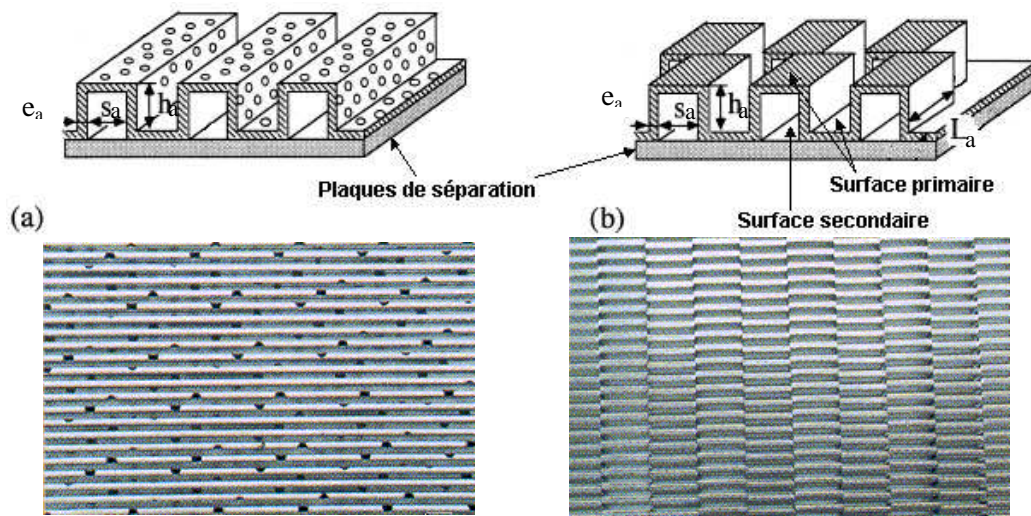


Figure 1.12 : Schémas et photographies (a) des ailettes droites perforées, (b) des ailettes OSF

e_a épaisseur d'ailette	
h_a hauteur des mini-canaux ($h_a + e_a = h_{ind}$ hauteur d'ailette)	
s_a largeur des mini-canaux ($s_a + e_a = s_{ind}$ pas de serration)	
% de perforation	L_a longueur d'ailette
Diamètre des perforations (si circulaires)	
Espacement entre perforations	

Tableau 1.3 : Caractéristiques géométriques de chaque type d'ailette

Il faut souligner que la hauteur des ailettes h_{ind} et le pas de serration s_{ind} donnés par le constructeur correspondent respectivement à $h_a + e_a$ et $s_a + e_a$. Aux données constructeur, l'épaisseur e_a est donc systématiquement ôtée afin d'obtenir s_a et h_a largeur et hauteur des mini-canaux formés par les ailettes. Cette convention permet de calculer le facteur de forme ou rapport d'aspect des mini-canaux ainsi que le diamètre hydraulique avec les relations ci-dessous :

$$\gamma = \frac{s_a}{h_a} \text{ et } d_h = \frac{4S}{P} = \frac{2s_a h_a}{s_a + h_a} \quad (1.9)$$

Définition et utilisation de l'efficacité d'ailette :

Le coefficient de transfert thermique α pondéré par un terme de compacité S_{ec}/V permet de comparer la compacité de l'échangeur-réacteur pour des structures différentes. Les résultats issus des différentes corrélations de la littérature sont généralement valables pour des ailettes brasées à la paroi de l'échangeur.

La surface totale S_{ec} est la surface d'échange développée qui est définie comme suit :

$$S_{ec} = S_{primaire} + S_{secondaire} \quad (1.10)$$

avec la surface projetée des ailettes (m^2)

$$S_{primaire} = 4a L \quad (1.11)$$

avec : $2a$ la largeur de l'échangeur (en m)

L la longueur de l'échangeur (en m)

la surface secondaire développée par les ailettes (m^2)

$$S_{secondaire} = \left(\frac{2a}{s_a + e_a} - 1 \right) h_a L \quad (1.12)$$

La surface totale d'échange développée S_{ec} présentée ci-dessus correspond à la surface maximum disponible pour le transfert thermique. En réalité la conduction au sein de l'ailette n'est pas parfaite. Il

faut alors corriger cette surface en la pondérant par le rendement d'ailette η_a . L'efficacité des surfaces ailetées pour de telles géométries est calculée de la manière suivante :

$$\eta_a = 1 - \frac{S_{\text{secondaire}}}{S_{\text{secondaire}} + S_{\text{primaire}}} (1 - \varepsilon_a) \quad (1.13)$$

avec ε_a l'efficacité d'ailette

Pour des ailettes brasées avec les deux parois de l'échangeur, l'efficacité d'ailette se calcule comme suit :

$$\varepsilon_a = \frac{\tanh \left[\left(\frac{h_a}{2} \right) \sqrt{\frac{2\alpha}{\lambda e_a}} \right]}{\left(\frac{h_a}{2} \right) \sqrt{\frac{2\alpha}{\lambda e_a}}} \quad (1.14)$$

avec α le coefficient de transfert thermique local (W/(m².K))

λ la conductivité thermique de l'ailette (W/(m.K))

Ainsi, la surface réelle développée est définie comme suit :

$$S_{ec} = S_{\text{primaire}} + \eta_a S_{\text{secondaire}} \quad (1.15)$$

2.2.2. Ailettes droites perforées

En écoulement monophasique, l'effet des perforations sur les pertes de charge et sur le transfert thermique est négligé. Les corrélations sont donc les mêmes que dans le cas des canaux rectangulaires lisses.

Coefficient de frottement :

Dans une conduite, les pertes de charge sont dues à l'action des forces de frottement du fluide sur les parois. Cette force est caractérisée par une contrainte tangentielle à la paroi qui est elle-même liée à la viscosité du fluide. En fonction de cette force par rapport aux forces d'inertie de l'écoulement, on distingue plusieurs régimes d'écoulement. Ces régimes sont définis en fonction du nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{\rho u d_h}{\mu} \quad (1.16)$$

avec $d_h = \frac{4S}{P}$ le diamètre hydraulique de la conduite (m) qui, pour un canal vide, est fonction de la section de passage S (m²) et du périmètre mouillé P (m).

Dans ce cadre, les régimes d'écoulement sont les suivants :

- Régime laminaire : $Re \leq 2300$;
- Régime transitionnel : $2300 \leq Re \leq 10000$;
- Régime turbulent : $Re \geq 10000$.

Les pertes de charge sont calculées avec la relation suivante :

$$\Delta P = 4 f \left(\frac{L}{d_h} \right) \left(\frac{\rho u^2}{2} \right) \quad (1.17)$$

avec L la longueur de la conduite (m)

f le coefficient de frottement

Dans les corrélations suivantes, la rugosité du canal est négligée et le coefficient de frottement est donc défini en fonction du seul nombre de Reynolds.

Pour le régime laminaire, Shah & London (1978) donnent une corrélation en canal rectangulaire lisse pour le calcul du coefficient de frottement f en fonction du rapport d'aspect γ défini en (1.5) (avec $0 < \gamma < 1$) :

$$f = \frac{24}{Re} (1 - 1,3553\gamma + 1,9467\gamma^2 - 1,7012\gamma^3 + 0,9564\gamma^4 - 0,2537\gamma^5) \quad (1.18)$$

Cette corrélation a été établie pour un écoulement complètement développé.

Pour le régime turbulent, Shah & London (1978) ont aussi développé une corrélation :

Pour $5000 \leq Re \leq 10^7$ et $0 < \gamma < 1$,

$$f = (1,0875 - 0,1125\gamma) f_c \quad (1.19)$$

Avec :

$$f_c = \left(1,7372 \ln \left(\frac{Re}{1,964 \ln Re - 3,8215} \right) \right)^{-2} \quad (1.20)$$

Pour un rapport d'aspect tel que $0,5 < \gamma < 2$, les formules utilisées pour les conduites de section circulaire s'appliquent. Pour des conduites hydrauliques lisses et $2300 < Re < 10^5$, la corrélation de Blasius est couramment utilisée :

$$f = 0,0791 Re^{-1/4} \quad (1.21)$$

Coefficient de transfert thermique :

Afin de déterminer le coefficient de transfert thermique α , le nombre de Nusselt doit être évalué :

$$Nu = \frac{\alpha d_h}{\lambda} \quad (1.22)$$

En régime laminaire et lorsque les profils de vitesse et de température sont établis, le coefficient de transfert thermique dépend uniquement du mode de chauffage (température de paroi ou flux de chaleur imposé). La corrélation de Shah & London (1978) donne le nombre de Nusselt en fonction du rapport d'aspect pour :

- un chauffage du canal à flux constant sur les quatre faces :

$$Nu = 8,235(1 - 2,0421\gamma + 3,0853\gamma^2 - 2,4753\gamma^3 + 1,0578\gamma^4 - 0,1861\gamma^5) \quad (1.23)$$

- un chauffage à température de paroi constante sur les quatre faces :

$$Nu = 7,541(1 - 2,61\gamma + 4,97\gamma^2 - 5,119\gamma^3 + 2,702\gamma^4 - 0,548\gamma^5) \quad (1.24)$$

Pour le régime transitionnel et turbulent, contrairement au régime laminaire, il n'y a pas de différences significatives suivant le mode de chauffage sur le coefficient d'échange.

Les travaux de Shah & Bhatti (1987) ont montré que dans la majorité des cas le nombre de Nusselt en écoulement développé pour un canal rectangulaire peut être estimé avec une bonne précision en utilisant les corrélations classiques pour un canal à section circulaire. Ainsi en régime turbulent, le transfert de chaleur peut être évalué par une corrélation empirique de la forme :

$$Nu = K Re^a Pr^b f\left(\frac{d_h}{L}\right) \quad (1.25)$$

Les coefficients K , a et b sont ajustés sur les résultats expérimentaux des différents auteurs. Par exemple, la corrélation de Colburn (1933), couramment utilisée, est valable pour $0,5 < Pr < 100$ où les propriétés physiques sont évaluées à la température de film définie comme la moyenne entre la température de mélange et la température de paroi. L'emploi de cette corrélation nécessite donc un calcul itératif pour déterminer la température de paroi du tube. Elle est définie comme suit :

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{1/3} \quad (1.26)$$

Dans le cadre des réacteurs structurés où l'écoulement mis en jeu est très souvent laminaire :

- *Il y a de nombreuses données qui permettent de se fier aux corrélations*
- *Pour le calcul du coefficient de transfert thermique, le mode de chauffage a une forte influence ;*
- *L'établissement de l'écoulement doit être pris en considération.*

2.2.3. Ailettes à pas décalés (OSF)

Les données issues de la littérature sur les phénomènes thermodynamiques des ailettes à pas décalés sont disponibles en très grand nombre. Ainsi de nombreuses corrélations pour le calcul des pertes de charge et du coefficient de transfert thermique existent pour différentes géométries et diverses conditions de fonctionnement. Michel (2003) et Ferrouillat (2004) ont répertorié les principales corrélations disponibles pour le dimensionnement des échangeurs de géométries à pas décalés. Néanmoins, les corrélations de Manglik & Bergles (1995) sont actuellement les plus répandues industriellement : établies à partir de nombreux points expérimentaux, celles-ci sont en effet valables pour une large gamme de nombre de Reynolds avec une précision satisfaisante.

Dans un premier temps, les grandeurs utilisées pour comparer les performances des échangeurs sont définies, pour ensuite présenter les corrélations de Manglik & Bergles (1995).

Deux grandeurs globales sont utilisées afin de comparer les performances des échangeurs. D'une part, les pertes de charge dans l'échangeur, qui doivent être minimales, servent à évaluer la puissance de pompage à apporter au système. D'autre part, les transferts thermiques que l'on désire maxima, quantifient le flux pariétal transféré. Ainsi le coefficient de frottement f et le facteur de Colburn j sont utilisés. L'avantage de ces nombres adimensionnels est leur universalité : en effet, les corrélations obtenues peuvent être utilisées quelque soit le fluide et le nombre de Reynolds de l'écoulement en restant bien entendu dans le domaine de validité de celles-ci.

Définition des coefficients :

Le coefficient de frottement f (facteur de Fanning) est défini au (1.14).

Le coefficient de transfert thermique j (facteur de Colburn) est défini par :

$$j = \frac{Nu}{Re Pr^{1/3}} \quad (1.27)$$

Les corrélations de Manglik & Bergles (1995) ont été établies à partir des données expérimentales de Kays & London (1984) principalement, dans la gamme des dimensions suivantes :

- Diamètre hydraulique : $0,646 < d_h < 3,414$ mm ;
- Rapport d'aspect : $0,135 < \gamma < 1,034$;
- $0,012 < e_a/L_a < 0,06$;
- $0,038 < e_a/s_a < 0,132$.

L'expression proposée pour le diamètre hydraulique est :

$$d_h = \frac{4 s_a h_a L_a}{2(s_a L_a + h_a L_a + e_a h_a) + e_a s_a} \quad (1.28)$$

Selon les auteurs, les corrélations sont valables quelque soit le régime d'écoulement pour une gamme de Reynolds comprise entre 120 et 10000 :

Coefficient de frottement :

$$f = 9,6243 \text{ Re}^{-0,7422} \left(\frac{e_a}{s_a} \right)^{-0,2659} \left(\frac{e_a}{L_a} \right)^{0,3053} \gamma^{-0,1856} \left(1 + 7,669 \cdot 10^{-8} \text{ Re}^{4,429} \left(\frac{e_a}{s_a} \right)^{0,236} \left(\frac{e_a}{L_a} \right)^{3,767} \gamma^{0,92} \right)^{0,1} \quad (1.29)$$

Coefficient de Colburn :

$$j = 0,6522 \text{ Re}^{-0,5403} \left(\frac{e_a}{s_a} \right)^{-0,0678} \left(\frac{e_a}{L_a} \right)^{0,1499} \gamma^{-0,1541} \left(1 + 5,269 \cdot 10^{-5} \text{ Re}^{1,34} \left(\frac{e_a}{s_a} \right)^{-1,055} \left(\frac{e_a}{L_a} \right)^{0,456} \gamma^{0,504} \right)^{0,1} \quad (1.30)$$

Avec ces corrélations, tous les résultats expérimentaux utilisés par les auteurs sont prédits avec une erreur inférieure à 20%.

Ces corrélations sont valables pour une large gamme de nombre de Reynolds. Mais, dans le cadre des réacteurs structurés, l'écoulement est souvent laminaire avec des nombres de Reynolds pouvant être inférieurs à 120. A des vitesses aussi faibles, il est à craindre que les ailettes décalées aient un comportement proche des canaux droits, il faudra donc être vigilant quant à la validité des résultats obtenus avec ces corrélations et si possible les confronter à des mesures expérimentales.

2.3. Mousses métalliques

2.3.1. Caractéristiques géométriques :

Les mousses métalliques sont également utilisables de la même manière que les ailettes et semblent intéressantes pour l'insertion au sein d'un échangeur-réacteur. Ces dernières sont connues depuis une cinquantaine d'années. Cependant, à cause d'une mauvaise connaissance de leur structure et du manque de répétitivité de leur production, elles n'ont commencé à être utilisées que très récemment. Leur principale caractéristique est leur très grande porosité, qui peut atteindre un taux de 98,5%. Cette porosité très importante leur confère des qualités particulières qui sont une grande légèreté et une grande surface spécifique. Ainsi, afin d'améliorer encore la compacité et les transferts thermiques, des échangeurs constitués à partir d'un milieu poreux (comme les mousses métalliques) commencent à être étudiés. D'autres applications utilisent également les mousses métalliques comme par exemple les

systèmes d'absorption d'énergie lors d'impacts, les structures légères, les protections anti- feu, les absorbeurs de sons ou les boucliers électromagnétiques.

Il existe différentes sortes de mousses métalliques (aluminium, cuivre et nickel) qui se présentent sous forme de structure ouverte (« open cell ») ou de structure fermée (« closed cell »).

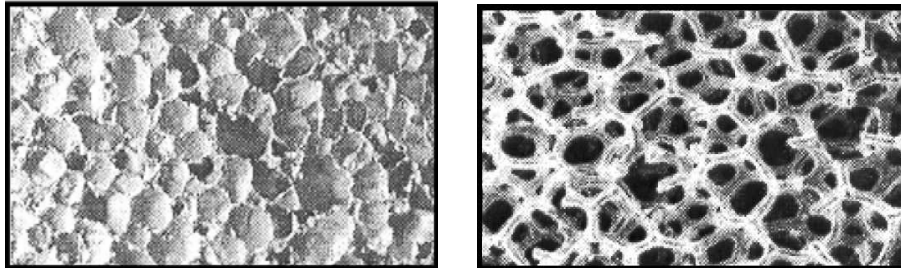


Figure 1.13 : Mousses métalliques de type « closed cell » (a) et « open cell » (b)

Les mousses métalliques de type « open cell » sont les seules adaptées pour la conception d'échangeurs de chaleur ou de batteries.

Les mousses métalliques à structure ouverte peuvent à leur tour se différencier suivant deux catégories : celles possédant des filaments creux et celles avec des fibres pleines. Ces deux types de mousses ont donc des propriétés mécaniques et des porosités différentes.

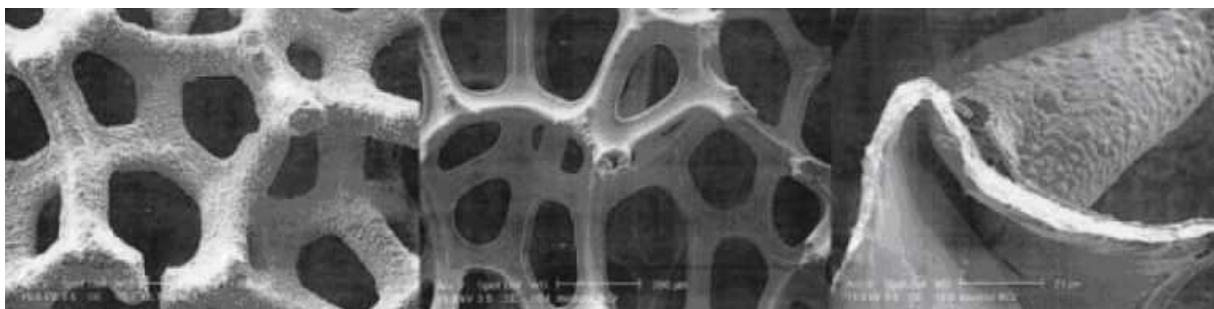


Figure 1.14 : Mousses métalliques à filaments pleins (gauche) et creux (droite et milieu)

Les principaux avantages des mousses métalliques sont :

- une surface spécifique très élevée (entre $900 \text{ m}^2/\text{m}^3$ et $4000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) et donc une surface d'échange importante qui permet d'avoir un excellent coefficient de transfert de chaleur ;
- une grande gamme de variété de mousse en terme de porosité et de matériaux (cuivre, nickel, chrome, aluminium...) pour diverses applications (de -100°C à 400°C) ;
- une possibilité d'insertion dans les échangeurs tubulaires ou à plaques.

Par contre, ce type de géométries présente quelques inconvénients :

- les pertes de charge sont élevées ;
- la connexion entre la mousse et la paroi de l'échangeur est difficile à faire ce qui entraîne une efficacité d'ailette réduite.

Utilisées au sein d'échangeurs-réacteurs compacts, les mousses métalliques offrent une importante surface spécifique utilisable comme surface d'ailette malgré la mauvaise efficacité d'ailette évoquée précédemment mais aussi comme surface afin de déposer un catalyseur solide. De plus, la structure

homogène et isotrope de ce type de géométrie est un atout important pour l'obtention d'un écoulement homogène. Cette même structure, de par le cisaillement de l'écoulement qu'elle engendre, peut être utilisée comme générateur de turbulence et de mélange afin d'accroître les transferts de chaleur et de matière.

Les mousses métalliques sont caractérisées selon trois critères :

- la porosité ε , exprimée en %, est définie comme le rapport du volume de vide au volume apparent du milieu poreux. On peut distinguer la porosité totale qui tient compte de la porosité occluse au sein du solide (pores fermés, fibres creuses), de la porosité dite accessible qui correspond à l'espace poreux connecté, au travers duquel le fluide s'écoule ;
- le grade est le nombre de pores par unité de longueur, exprimé le plus couramment en ppi (pores per inch). Plus ce nombre est grand, plus la mousse est compacte et dense ;
- la surface spécifique, en m^2/m^3 , est le rapport de l'aire de la surface totale des interfaces solide/fluide au volume de l'échantillon.

A partir des caractéristiques de la mousse, il est possible de calculer différents paramètres tels que la surface d'échange ou la vitesse maximale au sein de la mousse.

La surface d'échange secondaire est fonction de la surface spécifique de la mousse :

$$S_{\text{secondaire}} = S_p V \quad (1.31)$$

avec S_p la surface spécifique de la mousse (m^2/m^3)

V le volume du réacteur (m^3)

Cette valeur dépend du nombre de pores par inch et de la taille des filaments. Pour une valeur de ppi constante, plus la taille des filaments est importante, plus la surface spécifique sera élevée et plus la porosité sera faible.

La vitesse maximale du fluide au sein de la mousse peut être calculée avec la relation suivante :

$$u_{\text{max}} = \frac{u_0}{\varepsilon} \quad (1.32)$$

avec u_0 la vitesse frontale du fluide en m/s

ε la porosité de la mousse en %

Toutefois, la définition de ces critères peut varier selon les fabricants de mousses ce qui rend toute comparaison délicate et des vérifications sont donc nécessaires, notamment pour le grade et la porosité. Pour une caractérisation plus poussée de la morphologie des mousses, d'autres critères interviennent comme le diamètre des brins et des pores, la distribution des tailles de pores ou «courbe porosimétrique», la tortuosité notée χ (rapport de la longueur moyenne réelle des lignes de courant du fluide traversant l'échantillon à la longueur totale de celui-ci)...

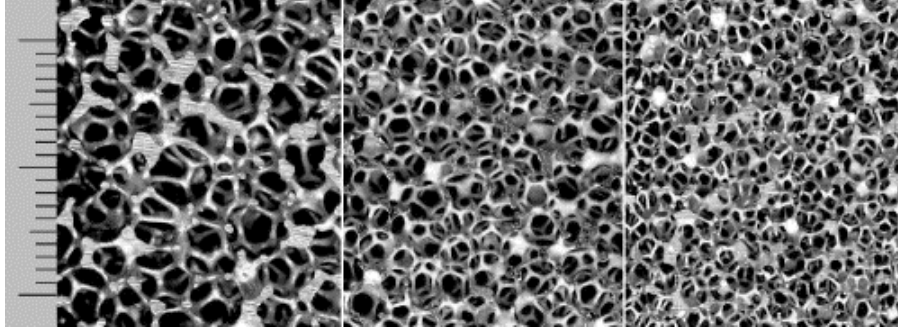


Figure 1.15 : Mousse d'aluminium de ppi 10, 20 et 40 de gauche à droite

2.3.2. Corrélation de Kim et al. (1998 et 2000)

Dans le cas des deux études, un système de brides permet à chaque essai de comprimer les mousses avec les parois de transfert thermique afin de réduire au maximum les résistances de contact et de supposer les mousses métalliques brasées avec les parois de l'échangeur.

Kim *et al.* (1998) ont étudié trois types de mousses métalliques en aluminium (ERG) de grade différents (10, 20 et 40 ppi) avec une porosité de 92%.

La loi de Darcy pour les nombres de Reynolds suffisamment faibles permet de déduire la perméabilité du milieu poreux :

$$K = \frac{u \mu L}{\Delta P} \quad (1.33)$$

Des mesures de pertes de charge réalisées aux bornes de la mousse ont permis de déterminer un coefficient de frottement basé sur la hauteur h de la mousse définie comme suit :

$$f = \left(\frac{\Delta P}{L} \right) \frac{h}{\rho u^2} \quad (1.34)$$

Afin d'obtenir une corrélation du facteur de frottement quelle que soit la perméabilité de la mousse, les données de coefficient de frottement sont converties en groupes adimensionnels $f_h Da^{1/2}$ et $Re_h Da^{1/2}$. Cette approche permet de montrer que toutes les données expérimentales convergent vers une même courbe.

Par conséquent, il est possible de déterminer une corrélation générale du coefficient de frottement valable quelle que soit la mousse métallique :

$$f_h Da^{1/2} = \frac{1}{Re_h Da^{1/2}} + C_E \quad (1.35)$$

avec C_E le coefficient d'inertie

$Da = \frac{K}{h^2}$ le nombre de Darcy

K la perméabilité du milieu en m^2

Le Tableau ci-dessous résume l'ensemble de ces corrélations.

Grade	$Re_H Da^{1/2}$	Perméabilité K (m^2)	Coefficient d'inertie C_E	Fluide	Auteurs
45	0,012 – 20,7	$1,81 \cdot 10^{-8}$	0,109		
60	$8,8 \cdot 10^{-3}$ – 14,2	$0,853 \cdot 10^{-8}$	0,0973	eau, glycérol	Montillet (1992)
100	0,040 – 6,55	$0,181 \cdot 10^{-8}$	0,128		
10 (ERG)	20,6 – 101	$10,4 \cdot 10^{-8}$	0,1		
20 (ERG)	17,5 – 85,8	$7,6 \cdot 10^{-8}$		air	Kim <i>et al.</i> (1998)
40 (ERG)	14,3 – 70,3	$5,1 \cdot 10^{-8}$			
	3 – 50	$3,52 \cdot 10^{-8}$	0,0779		
	3 – 60	$7,76 \cdot 10^{-8}$	0,0701	eau	Beavers & Sparrow (1969)
	5 - 100	$19,01 \cdot 10^{-8}$	0,0736		

Tableau 1.4 : Paramètres de la corrélation précédente pour l'évaluation des pertes de pression des mousses métalliques

Ils ont pu constater que ce facteur de frottement diminue lorsque le nombre de Reynolds augmente. De plus, pour un même nombre de Reynolds, le coefficient de frottement diminue avec la perméabilité du milieu poreux. Ceci est dû à la diminution des diamètres de pores de la mousse qui engendre une augmentation des pertes de charge.

L'étude thermique de Kim *et al.* (1998) a montré que le coefficient de Colburn diminue lorsque le nombre de Reynolds augmente. De plus, pour un même nombre de Reynolds, ce coefficient diminue lorsque la perméabilité de la mousse diminue. La corrélation suivante, pour le facteur de Colburn, valable quelle que soit la mousse avec un nombre de Reynolds rapporté non pas à un diamètre hydraulique mais à la hauteur de la mousse a été établie pour $14,3 < Re Da^{1/2} < 101$:

$$j_h = 0,0159 Re_h^{-0,574} Da^{-0,787} \quad (1.36)$$

Il est important de noter que cette corrélation est basée sur une surface d'échange correspondant à la projection de la mousse c'est à dire la surface primaire.

Kim *et al.* (2000) ont pris en compte l'efficacité d'ailette pour établir une corrélation sur le facteur de Colburn modifié j^* :

$$j^* = 13,73 (Re_h^{-0,489} Da^{0,451}) \quad (1.37)$$

Cette relation peut donc être utilisée directement pour l'estimation du coefficient d'échange au sein des mousses métalliques brasées. De plus, cette corrélation diffère de la précédente par la surface

d'échange considérée. En effet, la surface totale de la mousse (équation 1.31) est ajoutée à la surface primaire pour définir la surface de transfert thermique.

2.3.3. Equation de Darcy-Forchheimer

Topin *et al.* (2005) ont utilisé l'équation de Darcy-Forchheimer pour le calcul des pertes de pression unidirectionnelles d'un écoulement en régime permanent dans des milieux poreux homogènes, uniformes et isotropes d'un fluide newtonien incompressible. Pour une mousse de hauteur H (en m) :

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{\mu}{K}u + \rho u^2 \beta \quad (1.38)$$

avec : K la perméabilité en m^2

β la passabilité

u la vitesse de filtration c'est-à-dire la vitesse du fluide dans la mousse en $m.s^{-1}$

Le premier terme de l'équation de pertes de charge caractérise donc les effets visqueux tandis que le second terme représente les effets inertiels. Les deux paramètres de perméabilité et passabilité caractérisent la résistance du milieu poreux à l'écoulement et dépendent fortement de la structure de la mousse, en particulier de sa porosité ε et de sa tortuosité χ . Ils ont pu être déterminées expérimentalement à l'IUSTI dans le cadre du projet CNRS SPECIMOUSSE.

Les mousses métalliques présentent des avantages importants de par :

- *leur grande surface spécifique ($>1000 m^2/m^3$) qui permet de déposer suffisamment de catalyseur et qui contribue aussi au transfert thermique ;*
- *leur structure qui permet un écoulement homogène.*

Néanmoins, il s'agit d'une structure d'échange étudiée récemment donc les corrélations de la littérature sont peu nombreuses et dispersées (souvent très dépendante de la géométrie de la mousse). Il conviendra donc de les vérifier expérimentalement.

2.4. Synthèse

Ce paragraphe a décrit les structures étudiées (lit fixe, ailettes droites et décalées et mousses) d'un point de vue géométrique, hydraulique et thermique.

Toutes ces structures sont bien documentées, toutefois il faudra être prudent dans le cas :

- du lit fixe car les propriétés des particules ne sont pas toujours bien connues ;
- des ailettes décalées car le régime d'écoulement utilisé dans les réacteurs structurés est souvent très laminaire, à la limite de validité des corrélations ;
- des mousses car il s'agit d'une structure géométrique complexe.

Des mesures expérimentales sont donc nécessaires afin de valider les corrélations utilisées dans la modélisation du réacteur. Elles seront présentées au chapitre 4.

La suite de l'étude bibliographique s'attache à la compréhension du déroulement de la réaction afin d'identifier les phénomènes limitants : les transferts ou la réaction chimique.

3. Modèles physiques de la réaction et du transfert dans un solide poreux

Comme nous l'avons vu précédemment, les phénomènes thermo-hydrauliques sont spécifiques à chaque structure d'échangeur compact. Leur utilisation dans le cadre d'une réaction catalytique hétérogène nécessite en plus la compréhension des transferts et de la réaction dans un solide poreux.

L'objectif de cette étude bibliographique est de détailler le déroulement d'une réaction catalytique hétérogène afin d'identifier, par des critères de calcul, l'étape limitante qui gouverne la vitesse de réaction, à savoir la réaction chimique ou un phénomène de transfert.

Dans un premier temps, le déroulement de la réaction catalytique hétérogène est expliqué. Puis l'étude des transferts externe et interne définit les critères pour déterminer l'étape limitante en supposant que le système est isotherme. Enfin, le cas non isotherme est abordé.

Cette partie présente les résultats importants, une version détaillée est disponible en annexe A.

3.1. Principe de fonctionnement

La réaction considérée est du type :



Lors d'une réaction catalytique hétérogène, les réactifs présents dans le fluide réagissent sur la surface active du catalyseur poreux. Puis les produits de la réaction repartent de la surface du catalyseur vers l'écoulement principal du fluide. La réaction suit donc une série d'étapes présentées dans la figure ci-dessous.

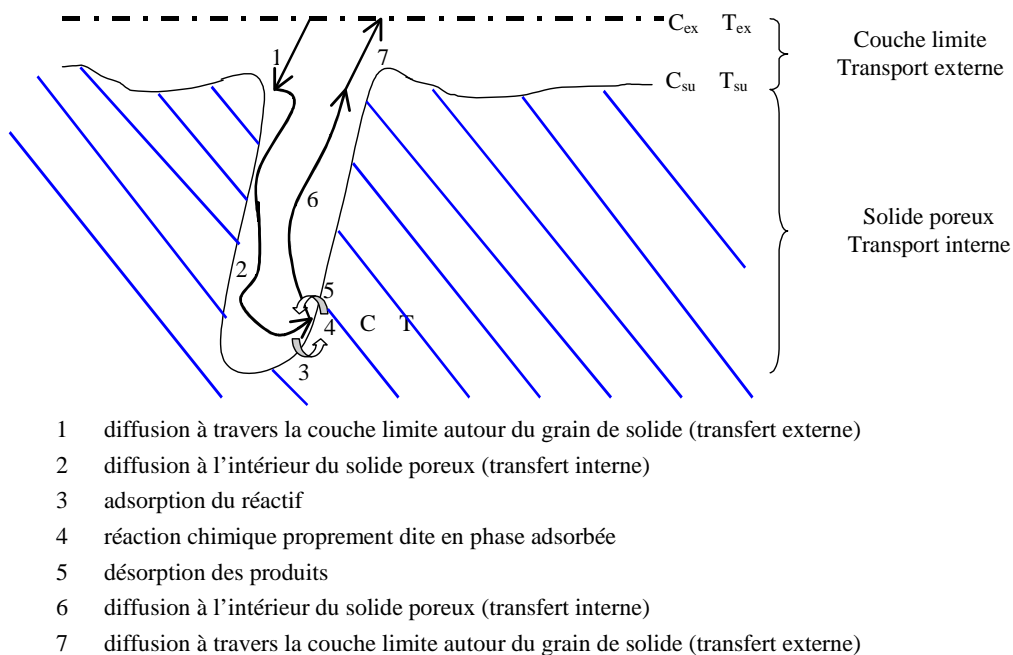


Figure 1.16 : Schéma du catalyseur représentant les étapes d'une réaction catalytique hétérogène.

L'étape la plus difficile impose la vitesse de réaction.

3.2. Critères pour déterminer l'étape limitante en transfert externe

Les critères de résistances externes aux transferts de masse et de chaleur sont déterminés en utilisant les bilans massique et thermique écrits sur le volume de contrôle comprenant la couche limite (où le fluide stagne). Dans ce cas, seules les limitations qui peuvent être dues à la couche limite sont considérées.

3.2.1. Compétition entre réaction et transfert externe en isotherme :

La compétition entre la réaction, qui se déroule dans le catalyseur, et la résistance diffusionnelle à travers la couche limite de fluide stagnant qui l'entoure est évaluée par la fraction de résistance externe :

$$f_e = \frac{C_{Aex} - C_{Asu}}{C_{Aex}} = \frac{|v_A| \bar{r}_p L_p}{k_{DA} C_{Aex}} \quad \text{avec} \quad L_p = \frac{V_p}{S_p} \quad (1.40)$$

Selon la technologie utilisée, le coefficient de transfert de matière externe k_{DA} est estimé avec une corrélation appropriée.

Si la fraction de résistance externe f_e est proche de 1 alors la diffusion externe est limitante et la vitesse de réaction effective s'exprime de la manière suivante :

$$\bar{r}_p = k_{DA} \frac{C_{Aex}}{|v_A| L_p} \quad (1.41)$$

Dans ce cas, la vitesse de réaction est du premier ordre quel que soit le mécanisme de la réaction catalytique et elle est fonction de la longueur caractéristique du catalyseur L_p . Ainsi, en la faisant varier expérimentalement, il est possible de savoir s'il y a ou non limitation diffusionnelle externe. Enfin, Le facteur d'efficacité externe η_{ex} tend vers 0.

Si la fraction de résistance externe est très inférieure à 1 alors il n'y a pas de limitation diffusionnelle externe. La vitesse de réaction effective est donc égale à la vitesse intrinsèque et le facteur d'efficacité externe η_{ex} vaut 1.

S'il y a plusieurs réactifs, le calcul doit être fait pour chaque cas.

Dans la littérature, il existe des critères similaires c'est à dire avec le même facteur de résistance externe mais avec des bornes différentes pour délimiter s'il y a ou non résistance au transfert de masse. Par exemple, Görke *et al.* (2002) utilisent le critère de Mears pour un système de canaux recouverts de catalyseur et avec une réaction d'ordre 1 par rapport à leur réactif limitant :

$$f_e = \frac{\bar{r}_p \left(\frac{d_h}{2} \right)}{k_D C_{ex}} < 0,15 \quad (1.42)$$

avec : d_h le diamètre hydraulique des canaux

Le coefficient de transfert de masse externe (k_D en m.s^{-1}), pour leur gaz, est calculé avec la relation suivante :

$$k_D = 1,66 \text{Re}^{0,49} \text{Sc}^{0,33} \frac{2D}{d_h} \quad (1.43)$$

De plus, seule la limitation au transfert de masse externe a été étudiée car d'après eux, dans le cas des canaux enduits de catalyseur, il n'y a pas de couche de catalyseur poreux mesurable donc l'influence de la diffusion dans les pores n'est pas prise en compte. Mais dans des travaux plus récents, il a été montré que cette hypothèse n'est pas valable et que la résistance au transfert de masse interne est sensible à l'épaisseur de la couche d'enduit catalytique (Hayes *et al.*, 2004).

3.2.2. Résistance externe au transfert de chaleur

Pour l'étude de la résistance au transfert de matière externe, la température du catalyseur est considérée uniforme et égale à la température au sein du fluide T_{ex} . Ce paragraphe permet d'évaluer les effets des écarts de température au niveau de la couche limite. En effet si le milieu n'est pas isotherme, la température a un effet sur la constante de vitesse et donc sur le facteur de résistance externe f_e . Toutefois si la fraction de résistance externe est voisine de 1, la vitesse de la réaction effective n'est plus une fonction de la constante de vitesse intrinsèque et ne dépend donc pas de la température.

L'écart de température externe s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{T_{su} - T_{ex}}{T_{ex}} = \frac{k_{DA} C_{Aex} (-\Delta H_r)}{\alpha T_{ex}} f_e = \alpha_e f_e \quad (1.44)$$

avec α_e l'écart de température maximal :

$$\alpha_e = \frac{k_{DA} C_{Aex} (-\Delta H_r)}{\alpha T_{ex}} \quad (1.45)$$

Si la différence de température entre l'extérieur de la couche limite et la surface du catalyseur ($T_{su} - T_{ex}$) est inférieure à quelques kelvins, il n'y a pas de résistance externe au transfert de chaleur et ces deux températures sont égales.

Par contre, si cette différence est supérieure à quelques kelvins, il est alors nécessaire d'évaluer le rapport des constantes de vitesse afin de déterminer s'il y a ou non résistance externe au transfert de chaleur. Les conditions suivantes permettent de supposer qu'il n'y a pas de résistance au transfert de chaleur et donc que les deux températures sont égales :

$$\frac{E}{RT_{ex}} \left| \frac{\alpha_e f_e}{1 + \alpha_e f_e} \right| \leq 0,1 \text{ ou } \frac{E}{RT_{ex}} \left| \frac{\alpha_e}{1 + \alpha_e} \right| \leq 0,1, \text{ si } f_e \text{ n'est pas connu} \quad (1.46)$$

Si ces relations ne sont pas vérifiées alors il y a résistance externe au transfert de chaleur.

Comme précédemment, dans la littérature, on peut trouver des critères similaires. Par exemple, Görke *et al.* (2002) utilisent le critère de Anderson pour leur système de canaux :

$$\frac{|\Delta H_r| \bar{r}_p \left(\frac{d_h}{2} \right)}{\alpha T_{ex}} \left(\frac{E_a}{RT_{ex}} \right) < 1 \quad (1.47)$$

De plus, pour calculer le coefficient de transfert de chaleur, ils utilisent la relation suivante :

$$Nu = \left\{ 3,66^3 + 0,7^3 + \left[1,65 \left(\frac{\text{Re Pr } d_h}{2} \right)^{1/3} - 0,7 \right]^3 + \left[\left(\frac{2}{1 + 22 \text{ Pr}} \right)^{1/6} \sqrt{\frac{\text{Re Pr } d_h}{L}} \right]^3 \right\}^{1/3} \quad (1.48)$$

avec : L la longueur du canal (en m).

Enfin, la résistance au transfert thermique dans la couche limite devient limitante avant la résistance au transfert thermique interne tant que $Bi_T = \frac{\alpha d_p}{\lambda_p} \leq 0,1$ avec le Biot thermique qui représente le ratio de

la résistance thermique du catalyseur sur celle dans la couche limite.

Pour le calcul du facteur de résistance externe et de l'écart de température externe maximal, il faut donc connaître :

- les propriétés géométriques du catalyseur : les données ne sont pas toujours mesurables au laboratoire et des estimations sont utilisées ;
- la vitesse de réaction effective : des mesures expérimentales doivent donc être préalablement effectuées ;
- les propriétés thermo-hydrodynamiques du réacteur : elles peuvent être évaluées avec les relations du paragraphe 2 de ce chapitre.

Lorsque le transfert externe de matière est limitant, la vitesse de réaction est du premier ordre quel que soit le mécanisme de la réaction catalytique et elle est fonction de la longueur caractéristique du catalyseur. Ainsi, en faisant varier celle-ci expérimentalement, il est possible de savoir s'il y a ou non limitation diffusionnelle externe.

3.3. Critères pour déterminer l'étape limitante en transfert interne

Les critères de résistances internes aux transferts de masse et de chaleur sont déterminés en utilisant les bilans massique et thermique écrits sur le volume de contrôle comprenant le pore du catalyseur. Dans ce cas, seules les limitations qui peuvent être dues à la diffusion des molécules dans les pores du catalyseur sont considérées.

3.3.1. Compétition entre réaction et transfert interne en isotherme

Il s'agit donc de comparer la réaction, qui se déroule dans le catalyseur, et la résistance diffusionnelle interne dans les pores du catalyseur.

Le module de Thiele sert à déterminer s'il y a ou non résistance au transfert interne :

$$\phi_{su}^2 = \frac{r_{Asu} L_p^2}{D_e C_{Asu}} \quad (1.49)$$

Si le module de Thiele est très inférieur à 1, il n'y a pas de résistance au transfert interne. Il s'agit du régime chimique interne avec le facteur d'efficacité interne η_{su} valant à 1, la vitesse de réaction effective est alors égale à la vitesse de réaction intrinsèque ($\bar{r}_p = r_p(C_{su})$).

Si le module de Thiele est très supérieur à 1, il y a résistance au transfert interne et le facteur d'efficacité interne est défini par :

$$\eta_{su} = \frac{1}{\phi_{su}} \sqrt{\frac{2}{n+1}} \leq 1 \quad (1.50)$$

Dans ce régime, le catalyseur n'est que partiellement utilisé en raison du freinage diffusionnel. On peut interpréter le facteur d'efficacité interne η_{su} comme une mesure de la fraction du volume de grain de catalyseur qui fonctionnerait à la vitesse intrinsèque en condition de surface (fonctionnement isotherme) :

$$\bar{r}_p = \left(\frac{2}{n+1} \frac{k D_e}{L_p^2} \right)^{1/2} C_{su}^{\frac{n+1}{2}} = k_{app} C_{su}^{n_{app}} \quad (1.51)$$

L'ordre apparent de la réaction est alors $\frac{n+1}{2}$ et l'énergie d'activation apparente est $E_{app} = \frac{E}{2} + \left(\frac{E_D}{2} \right)$

avec E_D l'éventuelle énergie d'activation de diffusion.

L'inconvénient du module de Thiele est l'utilisation de la vitesse intrinsèque qui n'est pas toujours connue. Si ce paramètre n'est pas connu, le module de Weisz est utilisé :

$$\phi'_{su} = \eta_{su} \phi_{su}^2 = \frac{\bar{r}_p L_p^2}{D_e C_{Asu}} \quad (1.52)$$

Si le module de Weisz est très inférieur à 1, il s'agit du régime chimique et le facteur d'efficacité externe η_{su} vaut 1.

Si le module de Weisz est très supérieur à 1, il s'agit du régime diffusionnel interne et le facteur d'efficacité externe η_{su} s'exprime de la manière suivante :

$$\eta_{su} \propto \frac{1}{\phi'_{su}} \quad (1.53)$$

Lorsque plusieurs réactifs sont soumis au freinage diffusionnel, les calculs sont répétés pour chacun d'eux en remplaçant \bar{r}_p par $|\nu_j| \bar{r}_p$. Si au moins un des modules de Weisz est grand devant 1, la réaction est limitée par diffusion interne. Dans ce cas, si un unique module de Weisz est nettement supérieur à 1, alors son inverse estime le facteur d'efficacité interne η_{su} . Par contre, si c'est la cas pour plusieurs modules de Weisz, il n'est pas possible d'estimer le facteur d'efficacité interne η_{su} .

La forme du catalyseur intervient dans la zone intermédiaire lorsque le module de Thiele est voisin de 1.

Pour des réactions en phase gazeuse, le facteur d'efficacité dépend du mécanisme de transport. Ceci est pris en compte dans le terme de diffusivité effective D_e .

3.3.2. Résistance interne au transfert de chaleur

Les résultats précédents considèrent la température du catalyseur connue et uniforme dans la particule. Or, la température a une influence sur le module de Thiele : une augmentation de la température augmente la constante de vitesse et donc le module de Thiele, c'est-à-dire qu'elle favorise la limitation diffusionnelle interne. Mais il est très difficile de rendre compte de la résistance interne au transfert de chaleur.

L'estimation de l'écart de température interne maximale β_c est définie par l'expression suivante :

$$\left(\frac{T_c - T_{su}}{T_{su}} \right)_{\max} = \frac{D_e (-\Delta H_r) C_{Asu} - C_{Aeq}}{\lambda T_{su}} = \beta_c \quad (1.54)$$

Si la différence de température entre le coeur et la surface du catalyseur ($T_c - T_{su}$) est inférieure à quelques kelvins, alors il n'y a pas de résistance interne au transfert de chaleur et ces deux températures sont égales.

Par contre, si cette différence est supérieure à quelques kelvins, il est alors nécessaire d'évaluer le rapport des constantes de vitesse afin de déterminer s'il y a ou non résistance interne au transfert de chaleur. La condition suivante permet de supposer qu'il n'y a pas de résistance au transfert de chaleur et donc que les deux températures sont égales :

$$\frac{E}{RT_{su}} \left| \frac{\beta_c}{1 + \beta_c} \right| \leq 0,1 \quad (1.55)$$

Si cette relation n'est pas vérifiée, il y a résistance interne au transfert de chaleur.

Dans la littérature, on peut trouver des critères similaires. Par exemple, le critère d'Anderson :

$$\frac{|\Delta H_r| \bar{r} \left(\frac{d_p}{2} \right)^2}{\lambda T_{su}} < 0,75 \left(\frac{RT_{su}}{E} \right) \quad (1.56)$$

Le facteur 0,75 est souvent arrondi à 1. Si ce critère est respecté, il n'y a pas de résistance interne au transfert de chaleur.

De plus, il est valable qu'il y ait ou non une limitation diffusionnelle interne.

Pour le calcul de la résistance au transfert interne et de l'écart de température interne maximal, il faut donc connaître :

- *les propriétés géométriques du catalyseur : les données ne sont pas toujours mesurables au laboratoire et des estimations sont utilisées ;*
- *la vitesse de réaction intrinsèque pour l'utilisation du module de Thiele et la vitesse de réaction effective pour le module de Weisz : des mesures expérimentales doivent donc être préalablement effectuées ou la réaction doit être bien documentée avec des mesures de cinétiques de réaction.*

Lorsque le transfert interne de matière est limitant, le catalyseur n'est que partiellement utilisé en raison du freinage diffusionnel. On peut interpréter le facteur d'efficacité interne comme une mesure de la fraction du volume de grain de catalyseur qui fonctionnerait à la vitesse intrinsèque en condition de surface (fonctionnement isotherme) et l'ordre apparent de la réaction est alors $(n+1)/2$ ce qui peut être mesuré expérimentalement.

3.4. Compétition réaction – diffusion dans un grain de catalyseur en fonctionnement non isotherme : limitations diffusionnelles internes et externes

S'il y a uniquement une limitation diffusionnelle externe, seul l'écart de température entre la surface du catalyseur et le fluide ($T_{su} - T_{ex}$) est considéré. De même s'il n'y a qu'une limitation diffusionnelle interne, seul l'écart de température entre le cœur et la surface du catalyseur ($T_c - T_{su}$) est considéré.

Par contre, s'il y a limitations diffusionnelles interne et externe, on fait le rapport des écarts de température maximaux :

$$\left[\frac{T_{su} - T_{ex}}{T_c - T_{su}} \right]_{\max} = \frac{k_D \lambda_e}{\alpha D_e} \frac{C_{ex} - C_{su}}{C_{su}} \quad (1.57)$$

avec :

$$\frac{k_D \lambda_e}{\alpha D_e} = \frac{Bi_M}{Bi_T} \quad (1.58)$$

$$\frac{C_{ex} - C_{su}}{C_{su}} = \frac{f_e}{1 - f_e} \quad (1.59)$$

Pour exprimer le coefficient de transfert de matière externe k_D et le coefficient de transfert de chaleur α , on utilise des corrélations adaptées à notre système.

Pour les systèmes gaz – solide, on a généralement $10 < \frac{Bi_M}{Bi_T} < 10^4$. Le gradient thermique est donc

localisé dans la couche limite externe, ce qui implique $T_{su} - T_{ex} \gg T_c - T_{su}$.

Pour des systèmes en phase gazeuse, la part la plus importante dans la résistance au transfert de chaleur se situe dans la couche limite plutôt que dans le catalyseur à cause de la conductivité thermique effective du solide qui est plus importante que la conductivité du gaz. Dans le cas de réactions très exothermiques, le gradient de température entre la particule et la phase gazeuse peut devenir très important.

3.5. Synthèse

L'étude des phénomènes de transfert de masse et chaleur dans les milieux poreux a montré que la vitesse de réaction peut être gouvernée par :

- le transfert externe dans la couche limite ;
- le transfert interne dans le pore du catalyseur ;
- ou la réaction chimique sur la surface active du catalyseur.

La détermination de l'étape limitante passe par l'évaluation de différents critères qui nécessite la connaissance :

- des propriétés géométriques du catalyseur : les données ne sont pas toujours mesurables au laboratoire et des estimations sont utilisées ;
- de la vitesse de réaction effective (ou intrinsèque pour le transfert interne) : des mesures expérimentales doivent donc être préalablement effectuées ou la réaction doit être bien documentée avec des mesures de cinétiques de réaction ;
- des propriétés thermo-hydrodynamiques du réacteur : elles peuvent être évaluées avec les relations du paragraphe 2 de ce chapitre.

De plus, la résistance au transfert de matière interne ou externe peut être détectée expérimentalement :

- Pour une limitation externe : la vitesse de réaction est du premier ordre et dépend de la longueur caractéristique du catalyseur. En faisant varier celle-ci expérimentalement, il est donc possible de savoir s'il y a ou non limitation diffusionnelle externe ;
- Pour une limitation interne : le catalyseur n'est que partiellement utilisé en raison du freinage diffusionnel et l'ordre apparent de la réaction est alors $(n+1)/2$ ce qui peut être mesuré expérimentalement.

Pour des systèmes en phase gazeuse, la part la plus importante dans la résistance au transfert de chaleur se situe dans la couche limite plutôt que dans le catalyseur à cause de la conductivité thermique effective du solide qui est plus importante que la conductivité du gaz.

Les réacteurs structurés ont un rôle important face aux limitations diffusionnelles qu'ils peuvent atténuer voire supprimer par rapport aux technologies classiques.

Enfin, pour modéliser le réacteur, la vitesse de réaction apparente doit être connue ce qui implique de savoir quel phénomène régit la réaction.

4. Conclusion

Les technologies couramment utilisées dans l'industrie comme le lit fixe présentent un certain nombre d'inconvénients :

- une faible efficacité en transfert thermique radial au niveau du lit catalytique ;
- une résistance au transfert de chaleur dans la région proche de la paroi du réacteur.

Pour des réactions endothermiques ou exothermiques, ces inconvénients provoquent l'apparition de points froids ou chauds, qui conduisent à la diminution de l'efficacité du catalyseur par unité de volume. De plus, son temps de réponse lors du démarrage ou en régime transitoire est long.

Les réacteurs structurés du type échangeur-réacteur sont bien adaptés pour résoudre ces problèmes grâce :

- au contrôle thermique de la réaction qui améliore la conversion mais aussi la sélectivité ;
- au couplage directe de la réaction et du transfert thermique qui permet l'intégration de ce type de procédé dans une chaîne de fabrication avec réutilisation des fluides chauds ou froids et ainsi une économie d'énergie ;
- à sa compacité qui permet de fabriquer des systèmes intégrés avec le couplage de réactions endothermique et exothermique.

Après avoir fait le bilan des technologies innovantes que l'on trouve dans la littérature, les structures d'échangeurs compact telles que les ailettes et les mousses répondent bien à la problématique de l'intensification des procédés. De plus, la bonne connaissance de ces structures, de par leur utilisation dans des échangeurs industriels, permet d'avoir une géométrie facile à fabriquer et à moindre coût mais aussi un scale-up plus aisé avec une optimisation des échanges thermiques bien maîtrisée.

Cependant, la mise en œuvre de telles structures a aussi des inconvénients :

- une baisse d'activité du catalyseur plus rapide due à une quantité plus faible qu'en lit fixe ou monolithe ;
- la tenue de la couche catalytique sur des matériaux qui peuvent se dilater ou se rétracter ;
- le remplacement du catalyseur.

Afin de bien cerner les propriétés géométriques et thermo-hydrodynamiques des échangeurs-réacteurs, une étude bibliographique a été faite sur chaque structure utilisée dans ce travail de thèse : ailettes droites et décalées, mousses et lit fixe. D'une part, cette étude a permis de comprendre et quantifier les phénomènes thermo-hydrodynamiques mis en jeu dans le réacteur, et ainsi d'avoir des corrélations représentatives des phénomènes physiques qui seront utilisées lors de la modélisation du réacteur au chapitre 5. D'autre part, elle a mis en avant l'utilité de faire des mesures expérimentales des pertes de charge et coefficients d'échange thermique pour vérifier les corrélations. Le principe des mesures sera expliqué au chapitre 3, et les résultats seront présentés au chapitre 4.

Enfin, le déroulement de la réaction dans le système poreux qu'est le catalyseur a été expliqué pour comprendre les mécanismes en jeu et déterminer ce qui régit la vitesse de réaction (réaction chimique ou transfert interne ou externe). Les réacteurs structurés ont un rôle important face aux limitations diffusionnelles qu'ils peuvent atténuer voire supprimer par rapport aux technologies classiques type lit fixe.

Ce travail de thèse concernant le réacteur et non la réaction, il ressort de cette étude la nécessité de choisir une réaction modèle bien documentée pour évaluer les critères et déterminer ainsi l'étape limitante. Le chapitre suivant s'attache à sélectionner la réaction modèle la plus adaptée pour étudier les échangeurs-réacteurs et détaille la cinétique de la réaction choisie.

CHAPITRE 2. REACTION CATALYTIQUE MODELE

La présente étude sur les échangeurs-réacteurs s'appuie sur une réaction modèle qui, afin d'être démonstrative, doit répondre à divers critères :

- Thermique : la réaction doit donner lieu à des effets thermiques non négligeables (endothermiques ou exothermiques) afin de mesurer l'amélioration de l'échange thermique par rapport aux procédés existants. Plus particulièrement, par rapport aux procédés en lit fixe où la présence de points froids ou chauds diminue l'efficacité du catalyseur et donc le rendement de la réaction.
- Mise en œuvre expérimentale :
 - le choix se porte sur une réaction **endothermique** car sa mise en œuvre expérimentale est plus aisée (les réactions exothermiques étant plus difficiles à maîtriser) ;
 - les conditions de la réaction (température et pression) doivent être compatibles avec les structures d'échangeur mais aussi avec la boucle expérimentale du laboratoire (c'est-à-dire une température de 500°C et une pression maximale de 5 bar).
- Catalyseur : il doit pouvoir être régénéré *in situ* ou avoir une désactivation lente puisque celui-ci sera déposé sur une structure d'échangeur et nécessite donc un changement de toute la structure s'il n'est plus utilisable. Les procédés actuellement en lit fixe répondent bien à ce critère.

Ce chapitre présente, dans un premier temps, quelques réactions catalytiques endothermiques industrielles et leur positionnement par rapport aux critères développés ci-dessus. Au terme de cette partie, le choix de la réaction modèle sera fait et étayé.

Ensuite, cette réaction choisie est détaillée du point de vue de sa cinétique de réaction et de ses mécanismes réactionnels afin de disposer de données suffisantes pour comprendre le comportement de la réaction (avec les produits secondaires possibles) et modéliser la cinétique lors de l'étude numérique du réacteur.

1. Revue de quelques réactions catalytiques gaz / solides endothermiques

Toutes les réactions présentées dans cette revue bibliographique sont endothermiques.

Dans l'industrie, il existe différents types de réactions catalytiques hétérogènes endothermiques et les principales peuvent être classées en trois familles selon leur application :

- les réactions pour le raffinage du pétrole ;
- la production de gaz de synthèse par reformage catalytique d'hydrocarbures (méthane notamment) ;
- la production d'hydrogène par vapo-reformage catalytique.

Pour chacune de ces trois familles, un état est fait des principales réactions industrielles, ainsi que leur aptitude à répondre aux critères de sélection.

1.1. Réactions pour le raffinage du pétrole

Le pétrole est un mélange de différents produits hydrocarbonés. Pour être utilisable dans les différentes branches de l'industrie ou dans les moteurs à combustion, il doit subir une série de traitements divers. Dans ces traitements se trouvent des réactions catalytiques hétérogènes endothermiques.

1.1.1. Craquage catalytique

Le craquage catalytique est un procédé qui sert à transformer les coupes lourdes à longues chaînes d'hydrocarbures en coupes plus légères utilisables dans la fabrication des carburants. Il permet ainsi l'augmentation de la production d'essence et GPL mais aussi de la qualité de l'essence produite (la proportion d'hydrocarbures à indice d'octane élevé dans les essences de craquage catalytique est importante).

Ce procédé se fait en phase vapeur à 400-500°C et environ 2 bar avec des zéolithes comme catalyseur et plusieurs réactions se produisent simultanément. Les principales réactions sont présentées dans le tableau suivant.

Craquage des paraffines	$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_xH_{2x+2} + C_yH_{2y+2}$	$n=x+y$
Saturation d'oléfines	$C_nH_{2n} \rightarrow C_xH_{2x} + C_yH_{2y}$	$n=x+y$
Désalkylation d'alkylaromatiques	$Ar-C_nH_{2n+1} \rightarrow ArH + C_nH_{2n}$ $Ar-C_nH_{2n+1} \rightarrow Ar-C_xH_{2x+1} + C_yH_{2y+2}$	$n=x+y$
Craquage de cycloalcanes	$C_nH_{2n} \rightarrow C_6H_{12} + C_xH_{2x} + C_yH_{2y}$ $C_nH_{2n} \rightarrow C_xH_{2x} + C_yH_{2y}$	$n=x+y+6$ $n=x+y$
Décomposition	$C_xH_y \rightarrow x C + y/2 H_2$	
Déshydrogénation	$R-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \rightarrow R-CH=CH-CH=CH_2$	

Tableau 2.1 : Exemples de réactions de craquage catalytique

Les réactions de craquage catalytique sont endothermiques et très rapides.

De plus, une des particularités du procédé de craquage catalytique est la production importante de coke qui entraîne une désactivation très rapide du catalyseur. Cette désactivation rapide impose une circulation en continu du catalyseur afin de pouvoir le régénérer par combustion du coke à température élevée. Pour éviter cette formation de coke, il est possible de fonctionner sous une pression d'hydrogène (de 100 à 200 bar), il s'agit de l'hydrocraquage.

Actuellement, le craquage catalytique est effectué dans un réacteur à lit fluidisé (procédé FCC : Fluid Catalytic Cracking).

Le craquage catalytique présente l'avantage de fonctionner :

- à des températures acceptables qui permettent une mise en œuvre avec des matériaux traditionnels ;
- à une pression raisonnable.

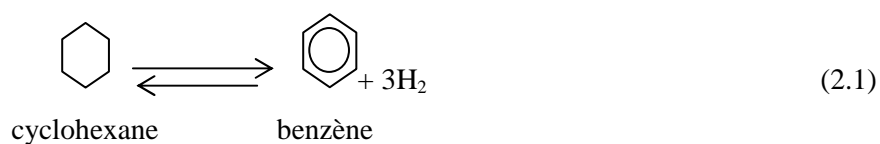
Mais, il présente aussi plusieurs inconvénients :

- le catalyseur se désactive rapidement et sa régénération doit être fréquente, à moins de pouvoir fonctionner sous pression élevée d'hydrogène ;
- plusieurs réactions ont lieu simultanément, ce qui rend l'étude difficile à cause des produits secondaires et d'une cinétique plus complexe.

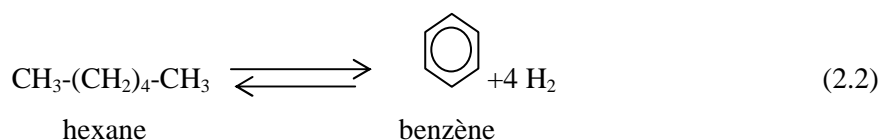
1.1.2. Reformage catalytique

Le reformage catalytique permet de convertir la coupe naphta (paraffines, oléfines, cycloalcanes) à indice d'octane faible en constituants aromatiques à fort indice d'octane servant de base à l'essence. Dans le procédé de reformage catalytique des naphas (globalement endothermique), plusieurs réactions se produisent en même temps, telles que les réactions suivantes :

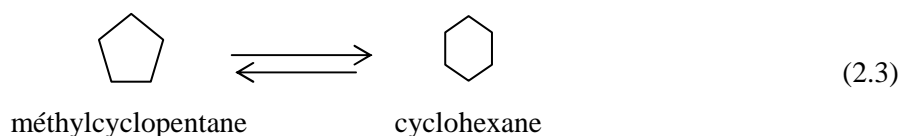
- Déshydrogénation des cyclanes en hydrocarbures aromatiques : réaction très endothermique ($\Delta H_r = 210$ kJ/mol) :



- Déshydrocyclisation des paraffines : réaction encore plus endothermique ($\Delta H_r = 250$ kJ/mol) :



- Isomérisation des n-paraffines en isoparaffines et des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes : réaction faiblement exothermique ($\Delta H_r = -10$ à -20 kJ/mol) et très rapide :



Le reformage catalytique se fait dans une série de réacteurs (trois ou quatre) à lit fixe ou lit mobile avec un catalyseur à base de platine et à une température de 450 à 500°C sous 1 à 5 bar. La formation de coke désactive rapidement le catalyseur mais elle peut être ralentie en fonctionnant sous une pression de 20 à 40 bar en présence d'hydrogène.

La réaction de reformage catalytique a l'avantage de se faire :

- à des températures acceptables ;
- à une pression raisonnable ;
- avec une endothermicité importante.

Mais elle présente plusieurs inconvénients :

- la désactivation du catalyseur est rapide, à moins de pouvoir fonctionner sous une pression élevée ;
- le reformage fait intervenir plusieurs réactions, ce qui rend son étude plus difficile.

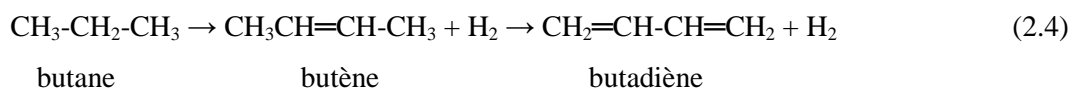
1.1.3. Déshydrogénation

La déshydrogénation est utilisée pour la production d'oléfines servant de matière première dans l'industrie des plastiques, pharmaceutique, électronique, aéronautique et du textile.

Les contraintes thermodynamiques nécessitent des températures de réaction élevées, d'autant plus que la chaîne carbonée est courte.

- Propane et butane :

La déshydrogénation du butane est utilisée pour produire des butènes et du butadiène (molécule servant à produire du caoutchouc synthétique) ($\Delta H_r = 260 \text{ kJ/mol}$) :



La réaction se fait généralement en lit fluidisé avec une température supérieure à 400°C et un catalyseur à base d'oxyde de chrome. La désactivation du catalyseur se fait rapidement par formation de résidus carbonés, ce qui explique l'utilisation d'un lit fluidisé qui permet des temps de contact très courts entre le butane et le catalyseur. De plus, la forte endothermicité de la réaction entraîne une chute importante de la température du lit de catalyseur. Ainsi, la régénération du catalyseur est aussi utilisée pour apporter la chaleur nécessaire à la réaction via le catalyseur.

La réaction de déshydrogénation du butane présente l'avantage :

- de se faire à des températures acceptables ;
- avec une forte endothermicité.

Par contre, il y a plusieurs inconvénients :

- la désactivation du catalyseur est très rapide ;
- le temps de séjour est trop court pour cette étude.

- Paraffines en C₁₀-C₁₄ :

Les oléfines linéaires produites par la déshydrogénation des paraffines sont utilisées dans l'industrie des détergents. Cette réaction est plus facile à mettre en œuvre que la précédente puisque les chaînes carbonées sont plus longues (avec une endothermicité de l'ordre de 125 kJ/mol). Le catalyseur a donc

une durée de vie plus longue et la température du procédé se situe entre 420 et 550°C. Les catalyseurs utilisés dans l'industrie pour la déshydrogénation des paraffines sont à base de platine et lithium, de plus la réaction a lieu sous une pression d'hydrogène (environ 10 bar) afin de limiter la déshydrogénation des oléfines en dioléfines et donc de limiter la formation de carbone qui désactive le catalyseur.

La réaction de déshydrogénation des paraffines présente l'avantage :

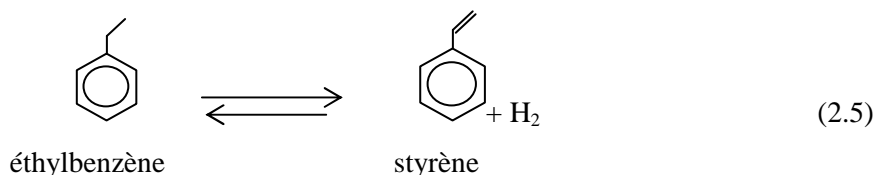
- de se faire à des températures acceptables ;
- avec une forte endothermicité.

Par contre, la pression de fonctionnement est élevée pour limiter la déshydrogénation des oléfines et donc la désactivation du catalyseur.

- Ethylbenzène :

La déshydrogénation de l'éthylbenzène sert à produire du styrène qui est utilisé dans l'industrie des matériaux synthétiques (caoutchouc, polymères, polystyrène).

Industriellement, le procédé de déshydrogénation de l'éthylbenzène utilise un catalyseur à base d'oxyde de fer en lit fixe et la réaction a lieu à 600-700°C en présence de vapeur d'eau afin de limiter les réactions secondaires ($\Delta H_r = 130$ kJ/mol) :



La température de réaction est trop élevée, ce qui est rédhibitoire dans le cadre de notre étude.

1.2. Production du gaz de synthèse par reformage du méthane

Le gaz de synthèse (CO et H₂) produit par reformage du méthane sert à produire des hydrocarbures liquides ou du méthanol. Cette réaction est également intéressante depuis quelques années pour la production d'hydrogène. Cette étape de production du gaz de synthèse par reformage catalytique du méthane est la plus difficile et se fait sur un catalyseur à base d'oxyde de nickel ($\Delta H_r = 206$ kJ/mol) :



Cette réaction s'accompagne d'une réaction de gaz à l'eau ($\Delta H_r = -41$ kJ/mol) :



Le reformage catalytique du méthane est une réaction endothermique qui a des contraintes thermodynamiques importantes. Industriellement, elle s'effectue à des températures supérieures à 800°C dans des réacteurs multitubulaires à une pression de 35 bar et avec un excès d'eau. Les conditions auxquelles s'opèrent la réaction sont très sévères et nécessitent donc l'utilisation de matériaux spéciaux (aciers à base de nickel) résistants mécaniquement aux températures élevées.

Les conditions de réaction (température et pression) sont trop sévères, ce qui est rédhibitoire dans le cadre de notre étude.

1.3. Production d'hydrogène par vapo-reformage catalytique

Aujourd'hui, la production d'hydrogène prend de l'importance pour son utilisation comme carburant pour les piles à combustibles. Le vapo-reformage est une des réactions qui permet la production d'hydrogène à partir de matières premières riches en hydrogène telles que le méthanol, le gaz naturel, l'éthanol ou l'essence. Ces matières premières sont aujourd'hui abondantes, notamment le méthane (et donc aussi le méthanol, ce dernier pouvant être produit à partir du méthane – gaz naturel ou provenant de la biomasse). Le vapo-reformage est une réaction endothermique qui se fait avec l'eau pour produire du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène. Industriellement, la réaction est mise en œuvre en lit fixe ou réacteur multitubulaire.

Carburant	Fraction molaire d'hydrogène (fraction sèche en % mol)	Fraction molaire de CO dans les produits (en % mol)	Conditions de la réaction		Catalyseur	Enthalpie de réaction (kJ/mol)
			Température (°C)	Pression (bar)		
Méthane	78	11,2	700 – 800	25	A base de nickel	165
Méthanol	71,9	0,8	200 - 300	2-3	Cu/Zn	49
Ethanol	71,5	10 - 14	500 – 700	3	A base de nickel	170
Essence, diesel, fioul	73,3	20	700 – 900	3	A base de nickel	

Tableau 2.2 : Caractéristiques principales de la production d'hydrogène par vapo-reformage pour quelques réactifs riches en hydrogène (Brown, 2001 et Reuse, 2003)

Le tableau précédent permet de mettre en avant le fait que la réaction de vapo-reformage du méthanol est la seule réaction qui ait lieu à température modérée (en dessous de 500°C). Les températures de réaction plus élevées tendent à faire plus de pertes énergétiques et requièrent des matériaux plus coûteux ainsi qu'un aspect sécurité du procédé plus important.

1.4. Choix de la réaction modèle

Les critères de choix de la réaction présentés en introduction de chapitre sont brièvement rappelés ici :

- endothermique ;
- facilité de mise en œuvre expérimentale (pression et température modérées) ;

- catalyseur (désactivation lente ou régénérable et avec un faible coût) ;

En regard de ces critères, la réaction de **vapo-reformage du méthanol** est la seule, parmi celles qui ont été mentionnées, apte à répondre à l'ensemble des points :

- la température de la réaction est modérée (typiquement 200-300°C) ;
- dans l'industrie, cette réaction a généralement lieu en lit fixe, donc le catalyseur a une désactivation lente ou peut se régénérer facilement.

En plus, la réaction de vapo-reformage du méthanol a été et reste très étudiée (donc bien documentée) à cause de l'utilisation de l'hydrogène comme nouvelle source d'énergie avec les piles à combustibles (une étude technico-économique sur le choix du méthanol pour la production d'hydrogène est présentée en annexe B).

Ce choix permet ainsi une mise en œuvre relativement aisée des structures d'échangeur compact dans un procédé catalytique hétérogène gaz/solide avec des conditions de fonctionnement modérées.

La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude de la réaction de vapo-reformage du méthanol.

2. Vapo-reformage du méthanol

Pour ce travail de thèse, la réaction de vapo-reformage du méthanol a été choisie comme réaction modèle. Cette réaction est bien documentée et le catalyseur le plus couramment utilisé est du type Cu/Zn/Al₂O₃. Ainsi, la bibliographie traite tout d'abord de l'aspect cinétique de la réaction avec la détermination expérimentale des constantes cinétiques afin de disposer de lois simples pour modéliser la vitesse de réaction.

Ensuite, l'aspect mécanisme réactionnel est détaillé pour comprendre ce qui influence le déroulement de la réaction et déterminer quels peuvent être les produits secondaires.

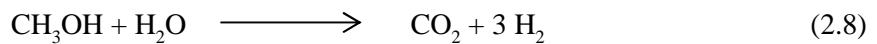
Enfin, les modèles cinétiques sont comparés en utilisant un modèle de réacteur piston afin de juger de leurs différences et de sélectionner ceux qui semblent les plus pertinents pour modéliser la vitesse de réaction.

2.1. Aspect cinétique

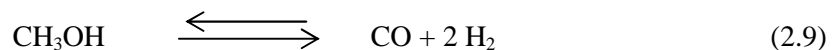
2.1.1. Présentation de la réaction

De nombreuses études sur cette réaction ont montré que les produits majoritairement obtenus sont H₂ et CO₂ avec de faibles quantités en CO. L'étude cinétique du vapo-reformage du méthanol se base sur trois réactions :

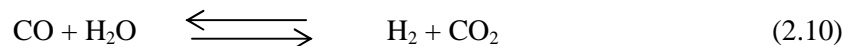
- Vapo-reformage du méthanol :



- Une portion du méthanol est décomposée :



- Dans certaines conditions, la réaction de gaz à l'eau (ou water gas shift) a un effet non négligeable sur la composition des gaz de sortie :



Un calcul thermodynamique des constantes d'équilibre pour les réactions (2.8) à (2.10) permet de déterminer si elles sont équilibrées ou non. Ce calcul se fait à partir des enthalpies libres de réaction :

$$\ln[K(T)] = \frac{-\Delta G_r(T)}{RT} \quad (2.11)$$

avec l'enthalpie libre de formation :

$$\Delta G_f(T) = \Delta H_f(T) - T \Delta S_f(T) \quad (2.12)$$

L'enthalpie et l'entropie de formation sont évaluées en fonction de la température :

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f(298K) + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2.13)$$

$$\Delta S_f(T) = \Delta S_f(298K) + \int_{298}^T \Delta C_p d(\ln T) \quad (2.14)$$

Température (°C)	Vapo-reformage (2.8)	Décomposition du méthanol (2.9)	Gaz à l'eau (2.10)
200	11500	49	235
250	46390	520	89
300	152175	3762	40

Tableau 2.3 : Constantes d'équilibre K (sans unité) en fonction de la température pour les réactions de vapo-reformage, gaz à l'eau et décomposition du méthanol

Le tableau ci-dessus montre que la réaction de vapo-reformage du méthanol peut être considérée comme totale à cause de sa constante d'équilibre élevée. Par contre, les deux autres réactions sont équilibrées.

2.1.2. Lois cinétiques semi empiriques

Jiang *et al.* (1993^a) ont utilisé une loi cinétique formelle pour déterminer la vitesse de réaction du vapo-reformage du méthanol. Lors de la réaction, cinq composés sont présents (le méthanol : CH_3OH , l'eau : H_2O , l'hydrogène : H_2 , le dioxyde de carbone : CO_2 et le monoxyde de carbone : CO). Seule l'influence des trois premiers a été étudiée car l'effet des oxydes de carbone sur la vitesse de réaction est nul.

La vitesse de réaction de vapo-reformage r_{VR} (en $\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \text{kg}_{\text{catalyseur}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est bien représentée par la loi cinétique suivante :

$$\text{Pour } p_{\text{H}_2} < 7 \text{ kPa} \quad r_{VR} = k(T) p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{n_1} p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_2} \quad (2.15)$$

$$\text{Pour } p_{\text{H}_2} > 7 \text{ kPa} \quad r_{VR} = k(T) p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{n_1} p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_2} p_{\text{H}_2}^{n_3} \quad (2.16)$$

Avec la constante de vitesse qui obéit à la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.17)$$

D'autres auteurs ont utilisé cette loi pour faire leur étude cinétique sous la forme :

$$r_{VR} = k(T) C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{n_1} C_{\text{H}_2\text{O}}^{n_2} C_{\text{H}_2}^{n_3} \quad (\text{vitesse} > 0) \quad (2.18)$$

Samms *et al.* (2002) ont pris en compte l'influence du CO₂ :

$$r_{VR} = k(T) p_{CH_3OH}^{n_1} p_{H_2O}^{n_2} p_{H_2}^{n_3} p_{CO_2}^{n_4} \text{ (vitesse } > 0) \quad (2.19)$$

	Reuse (2003)	Jiang <i>et al.</i> (1993 ^{a et b})	Agrell <i>et al.</i> (2005)	Amphlett <i>et al.</i> (1996)	Samms <i>et al.</i> (2002)
Catalyseur	G-66 MR	BASF S3-85	G-66 MR	C 18 HC	BASF K3-110
n ₁	0,7	0,26	0,26	0,62	0,63
n ₂	0,1	0,03	0,03	0	0,39
n ₃	-0,2	-0,2	-0,2	-0,66	-0,23
n ₄	0	0	0	0	-0,07
k ₀ (mol _{CH₃OH} · kg _{cata} ⁻¹ · s ⁻¹ · kPa ^{-Σ(ordres réaction)})	≈ 2 · 10 ⁶ mol ^{0,4} · (m ³) ^{0,6} · kg _{cata} ⁻¹ · s ⁻¹	2,85 · 10 ⁹	1,02 · 10 ⁹	1,03 · 10 ¹⁰	1,58 · 10 ³
Domaine de température pour E (°C)	245-275	170-260	175-220	160-270	225-250
E (kJ.mol ⁻¹)	76,9	105,1	100,9	108	74,164

Tableau 2.4 : Comparaison des ordres partiels pour le vapo-reformage du méthanol sur différents catalyseurs à base de Cu/Zn/Al₂O₃ selon plusieurs auteurs

Le tableau précédent récapitule les résultats des différents auteurs. Tous les auteurs s'accordent sur le fait que le méthanol a un ordre partiel positif tandis que l'eau joue un rôle négligeable dans la cinétique de réaction. L'inhibition par l'hydrogène est également mesurée par tous, seule son importance est en question. Il faut néanmoins noter qu'avec un ordre partiel pour l'hydrogène de -0,66, la vitesse de réaction devient très faible pour de forts taux de conversion.

D'après Agrell *et al.* (2005), la concentration théorique maximum d'hydrogène dans les gaz produits par la réaction de vapo-reformage est de 75%, mais, avec l'excès de vapeur, la valeur pratique est plus faible.

Le schéma réactionnel du vapo-reformage du méthanol (équations 2.8 à 2.10) met en évidence l'intervention de cinq composés au total lors de la réaction. Or, ces différentes études cinétiques ont abouti à la mise en place d'une loi empirique qui prend en compte l'évolution des concentrations en méthanol, eau, hydrogène et parfois dioxyde de carbone. Le monoxyde de carbone n'a pas d'influence sur la cinétique de réaction.

2.1.3. Etude cinétique sur chaque composé

Amphlett *et al.* (1994) ont aussi fait une étude cinétique pour chaque composé apparaissant dans le schéma réactionnel ci-dessus. Les réactions (2.8) et (2.9) sont considérées irréversibles et l'équilibre de conversion du méthanol est virtuellement de 100%. De plus, la réaction de gaz à l'eau (2.10) peut être négligée sans perte de précision du modèle. On considère donc les constantes cinétiques du modèle k₁ et k₂ pour la réaction (2.8) et (2.9) respectivement. Les lois cinétiques pour chaque composé

s'écrivent de la manière suivante, avec les paramètres du modèle donnés dans le tableau 2.5 (la vitesse r correspondant à la vitesse algébrique) :

$$r_{CH_3OH} = -k_1 C_{CH_3OH} - k_2 \quad (2.20)$$

$$r_{H_2O} = -k_1 C_{CH_3OH} \quad (2.21)$$

$$r_{CO_2} = k_1 C_{CH_3OH} \quad (2.22)$$

$$r_{CO} = k_2 \quad (2.23)$$

$$r_{H_2} = 3k_1 C_{CH_3OH} + 2k_2 \quad (2.24)$$

Avec pour un lit fixe isotherme :

$$k_1 = \frac{\left[A_1 + B_1 \ln \left(\frac{H_2O}{CH_3OH} \right) \right] e^{(-E_1/RT)}}{p^{D_1}} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{A_2 e^{(-E_2/RT)}}{p^{D_2}} \quad (2.25)$$

avec : $\frac{H_2O}{CH_3OH}$ le ratio molaire de vapeur sur le méthanol

A_1	$1,15 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
B_1	$9,14 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
E_1	$84100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
D_1	1,46
A_2	$7,09 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
E_2	$111200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
D_2	0,3

Tableau 2.5 : Paramètres pour le modèle semi empirique de Amphlett et al. (1994)

Pour des températures supérieures à 200°C, la conversion du méthanol est proche de 100%. Si l'hydrogène est formé seulement par la réaction (2.8) alors la composition théorique des gaz produits secs serait 75/25 H₂/CO₂ en volume. Mais, si le ratio vapeur sur méthanol en entrée est supérieur à 1, alors la composition des gaz produits secs est proche de la théorie.

Sundaresan et al. (2001) utilisent cette même cinétique pour la modélisation de réacteurs parfaitement agités continus en cascade.

L'étude cinétique de Amphlett et al. (1994) se base sur des lois cinétiques empiriques mais son originalité réside dans l'étude cinétique pour chaque composé contrairement aux études vues précédemment qui se concentrent sur la vitesse de réaction globale.

2.1.4. Lois cinétiques de type Langmuir-Hinshelwood

Geissler *et al.* (2001) ont fait des mesures cinétiques au sein d'un microréacteur pour la réaction de vapo-reformage avec un catalyseur du type Cu/ZnO/Al₂O₃. L'évaluation des données expérimentales a été faite *via* un logiciel en utilisant un modèle de réacteur piston 1D et a permis de déterminer la loi cinétique suivante :

$$r_{VR} = k p_{CH_3OH}^{0.4} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}^3}{K_{VR}^p(T) p_{CH_3OH} p_{H_2O}} \right) \quad (2.26)$$

avec une énergie d'activation $E = 83$ kJ/mol pour $230 < T$ (°C) < 275 .

Santacesaria *et al.* (1983) ont utilisé un réacteur parfaitement agité continu pour déterminer la cinétique de réaction du vapo-reformage du méthanol sur un catalyseur commercial du type Cu/Zn/Al₂O₃ et ces auteurs prennent en compte un facteur d'efficacité η qui dépend des conditions opératoires. L'expression de la vitesse de réaction s'écrit de la manière suivante, avec les paramètres du modèle présentés dans le tableau 2.6 :

$$r_{VR} = \eta \frac{k K_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{1 + K_{CH_3OH} p_{CH_3OH} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \quad (2.27)$$

$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$	
k_0	$1,79 \cdot 10^9 \text{ mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$
E	$102,61 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$K_{CH_3OH}(T) = K_{CH_3OH_0} \exp\left(\frac{-E_{CH_3OH}}{RT}\right)$	
$K_{CH_3OH_0}$	$1,54 \cdot 10^7 \text{ Pa}^{-1}$
E_{CH_3OH}	$-32,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$K_{H_2O}(T) = K_{H_2O_0} \exp\left(\frac{-E_{H_2O}}{RT}\right)$	
$K_{H_2O_0}$	$6,23 \cdot 10^9 \text{ Pa}^{-1}$
E_{H_2O}	$-34,86 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Tableau 2.6 : Paramètres pour le modèle de Santacesaria *et al.* (1983)

L'étape déterminante semble être la décomposition du méthanol qui est suivie par la réaction équilibrée de gaz à l'eau.

Les études de Geissler et al. (2001) et Santacesaria et al. (1983) se démarquent des autres études par la formulation de leur loi cinétique du type Langmuir-Hinshelwood.

2.1.5. Synthèse

Cette revue bibliographique permet donc de disposer de deux types de lois cinétiques :

- des lois semi empiriques ;
- des lois du type Langmuir-Hinshelwood.

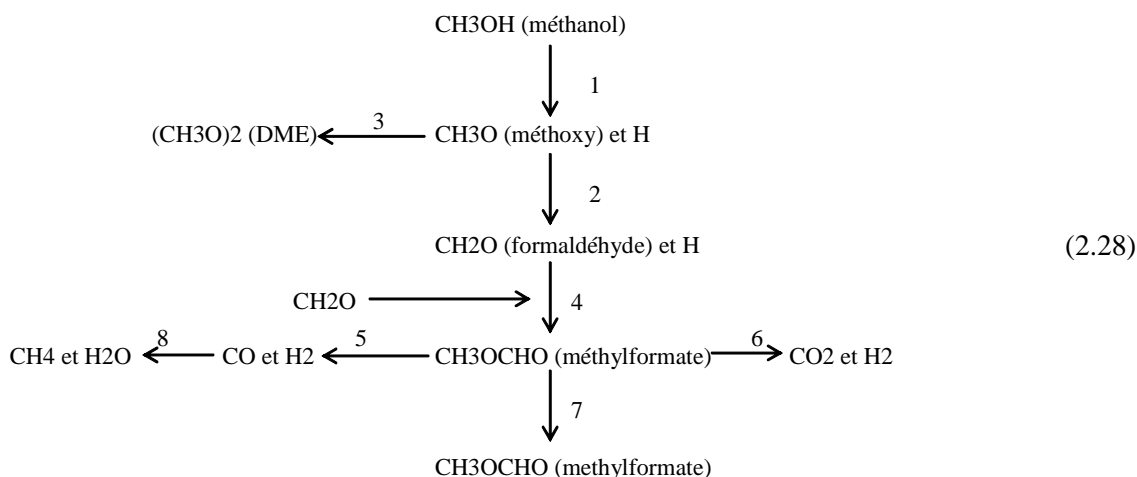
Une étude s'est aussi attachée à déterminer des lois cinétiques pour chaque constituant intervenant dans le schéma réactionnel. Ces lois sont de formes simples et se ressemblent. Elles seront comparées au paragraphe 2.3. en vue de juger de leurs différences.

2.2. Aspect mécanisme

Au paragraphe précédent, les auteurs se basent sur un mécanisme réactionnel simple pour déterminer des lois cinétiques. L'étude du mécanisme réactionnel permet de mieux comprendre le déroulement de la réaction et d'expliquer la présence de certains sous-produits. Elle aboutit parfois à la détermination de lois cinétiques complexes représentatives du schéma réactionnel.

Choi *et al.* (2002) considèrent toujours les mêmes réactions ((2.8) à (2.10)) mais expérimentalement, détectent la présence de méthane (CH_4), de diméthyle éther ($(\text{CH}_3\text{O})_2$), de formiate de méthyle (CH_3CHO) et de formaldéhyde (CH_2O) provenant de la décomposition du méthanol.

Ainsi, ils décrivent le mécanisme réactionnel de la décomposition du méthanol de la manière suivante :



Au final, ils arrivent à trois conclusions importantes :

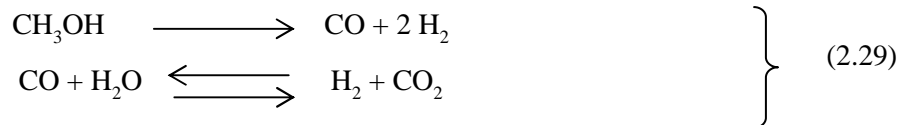
- L'addition d'eau au méthanol augmente significativement l'activité du catalyseur et réduit la formation des produits secondaires. Le rendement en hydrogène augmente avec l'augmentation du ratio eau/méthanol et le taux de monoxyde de carbone diminue avec l'augmentation de la quantité d'eau.

- Simplification du mécanisme réactionnel de la décomposition du méthanol à 8 étapes. Deux étapes sont déterminantes : la décomposition du formiate de méthyle à $T < 230^\circ\text{C}$ et la formation du formaldéhyde à $T > 230^\circ\text{C}$.
- Le site actif pour la décomposition du méthanol et le vapo-reformage est Cu^{2+} . La perte de Cu-O est la principale cause de la désactivation initiale du catalyseur. La désactivation empire lorsqu'il n'y a pas d'eau dans l'alimentation du réacteur.

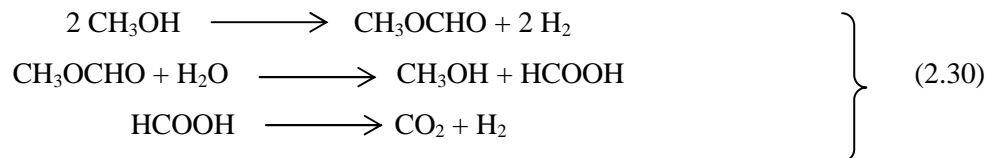
Cette étude met en avant la nécessité de faire la réaction avec un excès d'eau afin d'améliorer le rendement de la réaction en hydrogène et de diminuer la vitesse de désactivation du catalyseur.

Pour Jiang *et al.* (1993^a), il y a deux possibilités concernant le chemin réactionnel du vapo-reformage du méthanol (2.8) :

- Le cuivre métallique est l'ingrédient actif alors que l'oxyde de zinc est un promoteur efficace. Le cuivre est un bon catalyseur pour la synthèse du méthanol et pour la réaction équilibrée de gaz à l'eau. Ceci permet donc de supposer que la réaction de gaz à l'eau intervient dans le mécanisme réactionnel. Le monoxyde de carbone, ainsi formé, réagit ensuite avec l'eau par une réaction de surface et produit le dioxyde de carbone :



- Mais dans certaines études cinétiques, le monoxyde de carbone n'est pas détecté et des tests ont montré que le formiate de méthyle est le produit majoritaire lorsque seul le méthanol réagit sur le catalyseur. De plus, une large variété de catalyseurs à base de cuivre est active et sélective pour la déshydrogénation du méthanol en formiate de méthyle à pression atmosphérique et avec des températures comprises entre 180 et 240 °C. Il est donc possible que le schéma réactionnel soit le suivant :



Takahashi *et al.* (1982) proposent le même schéma réactionnel.

Expérimentalement, les seuls produits secondaires détectables sont le monoxyde de carbone et le diméthyle éther mais avec une quantité inférieure à 1% pour une conversion en méthanol supérieure à 80%. La vitesse de réaction de vapo-reformage est bien représentée par la loi cinétique de Jiang *et al.* (1993^a) (équations 2.15 à 2.17).

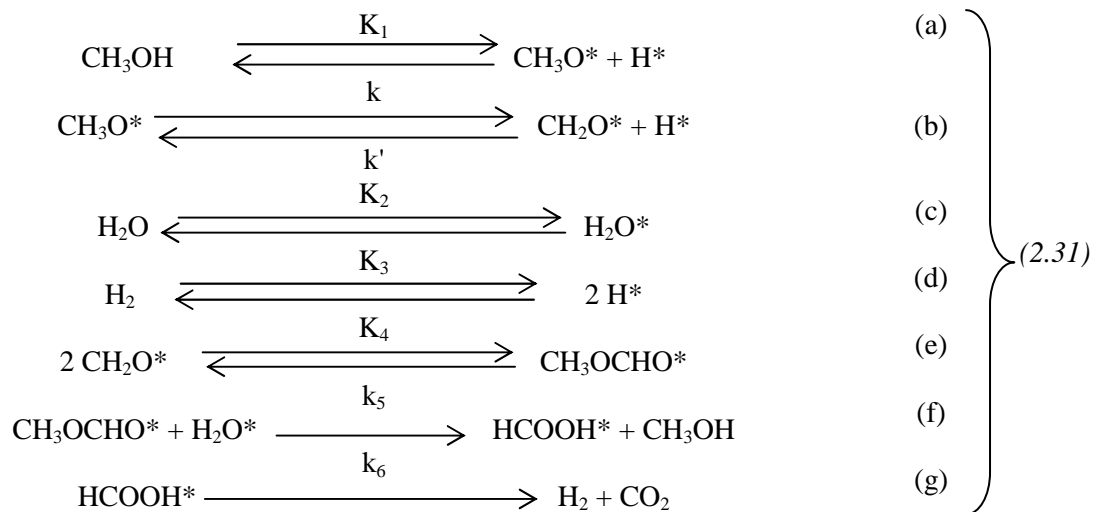
Selon Jiang et al. (1993^a), deux voies possibles pour le mécanisme réactionnel du vapo-reformage du méthanol sont proposées : pour la première, la réaction de gaz à l'eau

intervient alors que la seconde passe par la déshydrogénation du méthanol en formiate de méthyle. Toutefois, les produits secondaires sont détectés en faible quantité et la loi cinétique ne prend en compte que l'évolution des concentrations en méthanol, eau et hydrogène.

Jiang *et al.* (1993^b) ont effectué une étude cinétique plus poussée sur le catalyseur qui a permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- le catalyseur de type Cu/ZnO/Al₂O₃ a une activité élevée et stable pour la réaction de vapo-reformage du méthanol qui produit de l'hydrogène et du dioxyde de carbone avec une forte sélectivité ;
- en absence d'eau, avec le catalyseur, la réaction de déshydrogénation du méthanol produit du formiate de méthyle. De plus, sa vitesse de réaction initiale est plus importante que celle du vapo-reformage du méthanol mais elle s'accompagne d'une désactivation du catalyseur ;
- les réactions d'hydrolyse du formiate de méthyle et de décomposition de l'acide formique sont plus rapides que celle de vapo-reformage ou de déshydrogénation du méthanol sur un catalyseur de type Cu/ZnO/Al₂O₃ ;
- la réaction de vapo-reformage du méthanol avec un catalyseur de type Cu/ZnO/Al₂O₃ peut être expliquée en terme de déshydrogénation du méthanol, hydrolyse du formiate de méthyle et décomposition de l'acide formique. La vitesse de réaction peut s'exprimer en utilisant un modèle du type Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Waston dans lequel l'étape déterminante est l'arrachement d'un hydrogène à un groupe méthoxy adsorbé sur le catalyseur.

Le schéma réactionnel qu'ils proposent est le suivant (* représente les sites adsorbés sur la surface de cuivre) :



Les résultats expérimentaux permettent de dire que les réactions (d) à (f) sont très rapides et que la vitesse de déshydrogénation du méthanol est relativement lente. Donc l'une ou l'autre des réactions (a)

et (b) doit être l'étape déterminante. L'utilisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Waston pour déterminer la cinétique de réaction a montré que seule la réaction (b) est l'étape déterminante. Lorsque la constante de vitesse K_2 de la réaction (c) est très petite, la vitesse de réaction s'écrit (les coefficients obtenus expérimentalement sont présentés dans le tableau 2.7) :

$$r_{VR} = \frac{k K_1 K_3^{-1/2} p_{CH_3OH} p_{H_2}^{-1/2}}{\left(1 + K_1 K_3^{-1/2} p_{CH_3OH} p_{H_2}^{-1/2} + K_3^{-1/2} p_{H_2}^{-1/2}\right)^2} \quad (2.32)$$

Température (K)	k (mmol _{CH₃OH} .kg ⁻¹ .s ⁻¹)	K ₁ (kPa ⁻¹)	K ₃ (kPa ⁻¹)
443	32	6,36 · 10 ⁻³	9,5 · 10 ⁻³
463	69	4,59 · 10 ⁻³	4,2 · 10 ⁻³
513	174	2,79 · 10 ⁻³	2,6 · 10 ⁻³
523	226	2,13 · 10 ⁻³	2,1 · 10 ⁻³

Tableau 2.7 : Coefficients obtenus expérimentalement en fonction de la température (Jiang et al., 1993^b)

Un modèle cinétique plus complexe est proposé par Jiang et al. (1993^b). Il fait intervenir l'adsorption des molécules sur les sites catalytiques qui sont donc spécialisés suivant la réaction. On peut penser que la loi cinétique est plus représentative du déroulement de la réaction que celle qui a été proposée précédemment.

Peppley et al. (1999^{a et b}) ont montré que plus la composition du gaz produit est loin de la composition d'équilibre (selon la réaction de gaz à l'eau), plus la vitesse de production du monoxyde de carbone est élevée. Ils en déduisent ainsi que la réaction de gaz à l'eau est déterminante dans la vitesse de production du monoxyde de carbone ; cela signifie également que la vitesse de la réaction de décomposition du méthanol est significativement plus faible que celle de la réaction de gaz à l'eau sous les conditions expérimentales utilisées. Il est donc nécessaire d'avoir un modèle cinétique qui comprend les trois réactions si l'on veut déterminer la composition du gaz produit.

Les observations sur la variation d'activité du catalyseur et sa sélectivité montrent qu'il y a deux types de sites actifs sur le catalyseur : un type de sites est actif pour les réactions de vapo-reformage du méthanol et de gaz à l'eau alors que l'autre type de sites est actif pour la réaction de décomposition du méthanol. Donc le mécanisme de réaction de décomposition du méthanol est indépendant du mécanisme des deux autres réactions.

Une étude plus poussée leur a permis de développer un modèle cinétique complet. Ce modèle prend en compte les trois réactions et permet de calculer la composition du gaz de sortie dont le taux de monoxyde de carbone produit. Le mécanisme et le modèle sont présentés en annexe B.

Contrairement à Jiang *et al.* (1993^b), Peppley *et al.* (1999^{a et b}) proposent un mécanisme réactionnel dépendant de la réaction de gaz à l'eau. De plus, deux types de sites actifs sur le catalyseur interviennent et le mécanisme réactionnel est donc défini sur chaque site. Enfin, une loi cinétique complexe est déduite du mécanisme pour les réactions de vapo-reformage et de la décomposition du méthanol et la réaction de gaz à l'eau. Ces lois semblent complexes et dépendent fortement de l'adsorption des différents composés sur les sites actifs du catalyseur, ce qui rend difficile leur utilisation.

Lee *et al.* (2004) ont montré que :

- les pressions partielles du méthanol et de l'hydrogène affectent le taux de conversion de la réaction alors que l'eau, si elle est présente en excès par rapport au ratio stoechiométrique, et le monoxyde de carbone ont un effet négligeable sur le taux de conversion ;
- le monoxyde de carbone est formé par la réaction réversible de gaz à l'eau comme produit secondaire et, par l'augmentation de la proportion en eau, la quantité de monoxyde de carbone peut donc être maîtrisée en amenuisant cette réaction.

De plus, les auteurs ont choisi d'étudier le modèle cinétique développé par Peppley *et al.* (1999^{a et b}) (annexe C) et ont présenté une loi du type Langmuir-Hinshelwood.

Concernant le modèle de Peppley *et al.* (1999^{a et b}), Lee *et al.* (2004) ont tout d'abord défini le type de sites actifs du catalyseur et la réaction limitante avant de corrélérer leurs points expérimentaux à l'expression cinétique. Au vu des remarques précédentes, il existe deux types de sites actifs sur le catalyseur : avec l'hydrogène qui s'adsorbe sur le premier et le méthoxy sur le second. De plus, l'adsorption de tous les autres composants et les réactions intermédiaires sur les autres sites est négligeable. Enfin, la réaction limitante est la déshydrogénation du méthoxy adsorbé en oxyméthylène adsorbé. Le principe du mécanisme de Lee *et al.* (2004) se trouve en annexe B à la suite de celui de Peppley *et al.* (1999^{a et b}).

En complément de la modélisation du mécanisme réactionnel, Lee *et al.* (2004) ont déterminé une loi cinétique du type Langmuir-Hinshelwood qui permet de prendre en compte l'effet inhibiteur de l'hydrogène sans pour autant avoir un ordre de réaction négatif pour l'hydrogène qui conduit à une vitesse de réaction infinie en absence de celui-ci :

$$-r_{VR} = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) p_{CH_3OH}^\alpha (A + p_{H_2})^\beta \quad (2.33)$$

Avec cette expression, la vitesse de réaction (en mol.kg⁻¹.s⁻¹) est finie lorsqu'il n'y a pas d'hydrogène grâce au paramètre A (en Pa) et son effet sur la vitesse de réaction est représenté par l'exposant négatif β . En corrélant leurs résultats expérimentaux à cette expression, ils obtiennent :

$$-r_{VR} = 3,81 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-103 \cdot 10^3}{RT}\right) p_{CH_3OH}^{0,564} (11,6 \cdot 10^3 + p_{H_2})^{-0,647} \quad (2.34)$$

Lee et al. (2004) ont repris le mécanisme réactionnel de Peppley et al. (1999^b) mais en étudiant plus précisément les composés qui s'adsorbent sur les sites actifs du catalyseur et qui limitent la vitesse de réaction. De plus, une loi de type Langmuir-Hinshelwood est déterminée et permet de tenir compte de l'effet inhibiteur de l'hydrogène sans pour autant conduire à une vitesse de réaction infinie. Malgré un mécanisme réactionnel complexe, la loi cinétique est simple et ne fait intervenir que le méthanol et l'hydrogène.

2.3. Etude de cas : comparaison des cinétiques

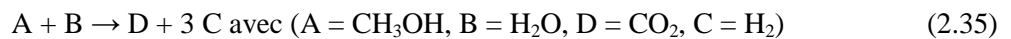
Les deux paragraphes précédents ont permis de comprendre les différents mécanismes réactionnels du vapo-reformage du méthanol et de présenter les principales lois cinétiques proposées dans la littérature. Ces différentes lois sont maintenant testées via un modèle piston afin de les comparer entre elles et de juger de leur utilisation et de leur pertinence.

Le modèle piston est tout d'abord présenté. Puis, les vitesses de réactions sont comparées.

2.3.1. Modèle piston

Les différentes cinétiques de réactions sont intégrées à un modèle de réacteur piston afin de pouvoir les comparer.

Pour la modélisation, la réaction (2.8) est définie comme suit :



Les hypothèses suivantes sont considérées :

- loi des gaz parfaits ;
- pression et températures constantes.

Le méthanol A est l'espèce limitante (le rapport molaire eau/méthanol $f_{B/A}$ est de 1,5) donc les concentrations des différentes espèces sont exprimées en fonction de la conversion en méthanol X_A et de sa concentration en entrée C_{Ae} :

$$C_A = \frac{F_{Ae}}{Q_e \beta} \frac{1 - X_A}{1 + \alpha X_A} \quad (2.36)$$

avec : β le facteur d'expansion physique et est égal à 1 car les pression et température sont constantes ;
 α le facteur d'expansion chimique ;
 Q_e le débit volumique entrant ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Par conséquent :

$$C_A = C_{Ae} \frac{1 - X_A}{1 + \alpha X_A} \quad (2.37)$$

$$C_B = \frac{F_{Be} - F_{Ae} X_A}{Q_e \beta (1 + \alpha X_A)} = \frac{F_{Ae} (f_{B/A} - X_A)}{Q_0 (1 + \alpha X_A)} = C_{Ae} \frac{(f_{B/A} - X_A)}{(1 + \alpha X_A)} \quad (2.38)$$

$$C_C = \frac{3 F_{Ae} X_A}{Q_e \beta (1 + \alpha X_A)} = C_{Ae} \frac{3 X_A}{(1 + \alpha X_A)} \quad (2.39)$$

$$C_D = \frac{F_{Ae} X_A}{Q_e \beta (1 + \alpha X_A)} = C_{Ae} \frac{X_A}{(1 + \alpha X_A)} \quad (2.40)$$

En régime permanent, le bilan matière pour un réacteur piston idéal s'écrit :

$$\frac{dF_A}{dV} = R = \nu_A r_R \quad (2.41)$$

La vitesse de réaction r_R (en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^3_{\text{réacteur}}$) dépendant du volume de réacteur (V_R) et de la masse de catalyseur (m_p) est donnée par :

$$r_R = \nu_A r_A \rho_p (1 - \varepsilon) = \nu_A r_A \frac{m_p}{V_R} \quad (2.42)$$

On obtient donc la relation entre la conversion en méthanol et le temps de séjour (τ) :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_e} = C_{Ae} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{1}{\nu_A r_A} dX_A \quad (2.43)$$

Afin de pouvoir comparer les cinétiques entre elles, on définit le temps de passage modifié (en $\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$) qui est le ratio de la masse de catalyseur sur le flux molaire en méthanol entrant :

$$\frac{m_p}{F_{Ae}} = \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{1}{\nu_A r_A} dX_A \quad (2.44)$$

2.3.2. Comparaison

Le tableau suivant rappelle les différentes lois cinétiques de la littérature décrites précédemment et, en annexe, un tableau récapitule les conditions expérimentales de chaque étude citée dans cette revue bibliographique (annexe D).

Auteurs	Expression de la loi cinétique du vapo-reformage du méthanol	Energie d'activation (kJ/mol)	Catalyseur
Reuse (2003), Jiang <i>et al.</i> (1993 ^a), Agrell <i>et al.</i> (2005), Amphlett <i>et al.</i> (1996), Samms <i>et al.</i> (2002)	$r_{VR} = k p_{CH_3OH}^{n_1} p_{H_2O}^{n_2} p_{H_2}^{n_3} p_{CO_2}^{n_4}$	Voir § 2.1 pour plus de détails	
Amphlett <i>et al.</i> (1994)	$r_{CH_3OH} = -k_1 C_{CH_3OH} - k_2$		
Geissler <i>et al.</i> (2001)	$r_{VR} = k p_{CH_3OH}^{0.4} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}^3}{K_{VR}(T) p_{CH_3OH} p_{H_2O}} \right)$	83 230<T(°C)<275	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃
Santacesaria <i>et al.</i> (1983)	$r_{VR} = \eta \frac{k K_{CH_3OH} p_{CH_3OH}}{1 + K_{CH_3OH} p_{CH_3OH} + K_{H_2O} p_{H_2O}}$	77,4 160<T(°C)<200	BASF
Peppley <i>et al.</i> (1999 ^b)	$r_{VR} = \frac{k_{VR} K_{CH_3OH}^{*} \left(\frac{p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^{1/2}} \right) \left(1 - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO_2}}{K_{VR} p_{CH_3OH} p_{H_2O}} \right) C_{S_1}^T C_{S_{1a}}^T}{\left(1 + K_{CH_3OH}^{*} \left(\frac{p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^{1/2}} \right) + K_{HCOOH}^{*} p_{CO_2} p_{H_2}^{1/2} + K_{OH}^{*} \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{1/2}} \right) \right) \left(1 + K_{H^{(1a)}}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} \right)}$	102,8 160<T(°C)<260	BASF K3 – 110
Jiang <i>et al.</i> (1993 ^b)	$r_{VR} = \frac{k K_1 K_3^{-1/2} p_{CH_3OH} p_{H_2}^{-1/2}}{\left(1 + K_1 K_3^{-1/2} p_{CH_3OH} p_{H_2}^{-1/2} + K_3^{-1/2} p_{H_2}^{-1/2} \right)^2}$	105 170<T(°C)<250	BASF S3-85
Lee <i>et al.</i> (2004)	$r_{VR} = k(T) p_{CH_3OH}^{0.564} \left(11,6 \cdot 10^3 + p_{H_2} \right)^{-0.647}$	103 160<T(°C)<260	Synetix 33-5

Tableau 2.8 : Expression des lois cinétiques tirées de la littérature pour le vapo-reformage du méthanol

Les calculs ont été faits pour les conditions suivantes :

- Pression = 3 bar abs. ;
- Température : 160 < T(°C) < 275 (valeurs extrêmes de la littérature) ;
- Ratio molaire eau/méthanol=1,5.

La loi cinétique de Peppley *et al.* (1999^b) n'est pas exploitée du fait de sa complexité et celles de Geissler *et al.* (2001), et Amphlett *et al.* (1994) n'ont pas pu être modélisées à cause de paramètres manquants ou non valables.

La figure suivante représente les profils de conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié à 200°C, pour les différents modèles cinétiques. L'utilisation du temps de passage modifié, par rapport au temps de passage, permet de comparer entre elles les différentes lois cinétiques établies avec des catalyseurs très différents. De plus, la température de 200°C a été choisie car tous les auteurs ont étudié ce point de température.

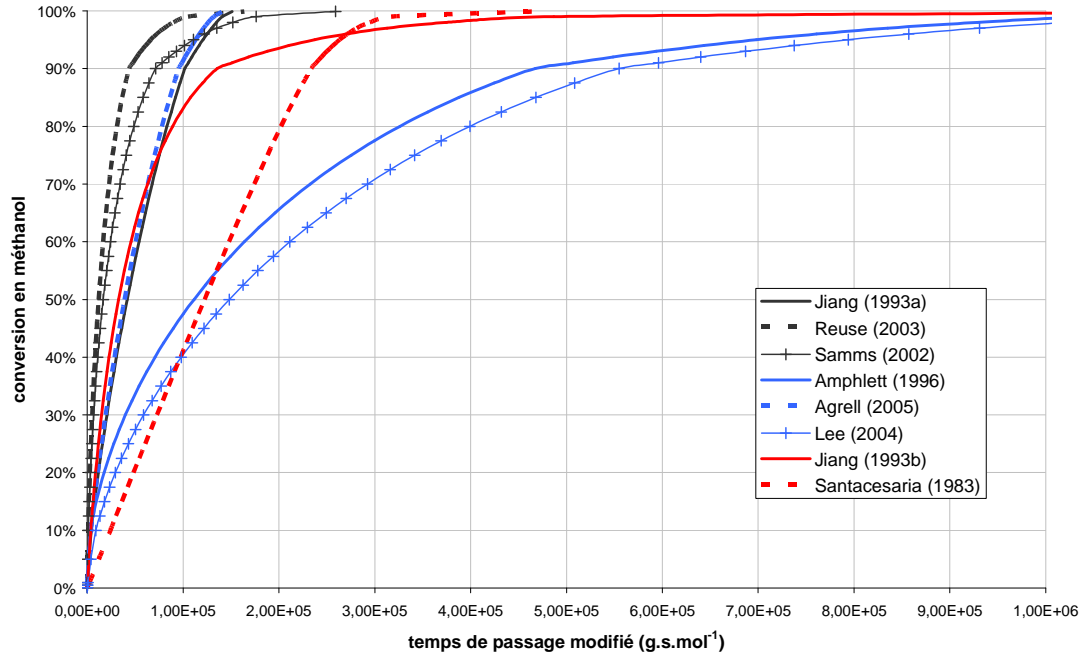


Figure 2.1 : Comparaison des lois cinétiques tirées de la littérature : conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour 200°C, 3 bar et un ratio molaire eau/méthanol de 1,5.

Sur cette figure, deux groupes de courbes se distinguent :

- Le premier groupe correspond à une vitesse de réaction rapide et rassemble les lois cinétiques de Jiang *et al.* (1993^{a et b}), Reuse (2003), Samms *et al.* (2002) et Agrell *et al.* (2005). Ces lois sont toutes empiriques à l'exception de celle de Jiang *et al.* (1993^b).
- Le second groupe avec les lois cinétiques de Amphlett *et al.* (1996) et Lee *et al.* (2004) correspond à une vitesse de réaction plus lente.

Les différences entre ces deux groupes sont fortes. Par exemple, pour une conversion de 90% en méthanol, le temps de passage modifié est aux alentours de 10^5 g.s.mol⁻¹ pour le premier groupe alors qu'il est de $5 \cdot 10^5$ g.s.mol⁻¹ pour le second groupe ce qui représente, pour une même quantité de catalyseur, un temps de séjour 5 fois plus important pour atteindre la même conversion en méthanol.

Par contre, la loi cinétique de Santacesaria *et al.* (1983) se démarque des deux groupes : pour une faible à moyenne conversion en méthanol, elle se situe au niveau du deuxième groupe alors que, pour de fortes conversions, elle rejoint le premier groupe de courbes.

Les différences observées entre les lois cinétiques peuvent être dues aux différentes conditions opératoires utilisées pour les établir. Plus particulièrement, s'il existe dans le système expérimental des limitations aux transferts de masse et de chaleur, la loi cinétique intrinsèque n'est pas atteinte.

En faisant varier la pression entre 1 et 3 bar, seuls les modèles cinétiques de Reuse (2003), Samms *et al.* (2002) et Jiang *et al.* (1993^b) sont sensibles. En effet, comme le montre la figure suivante, une augmentation de la pression augmente la vitesse de réaction.

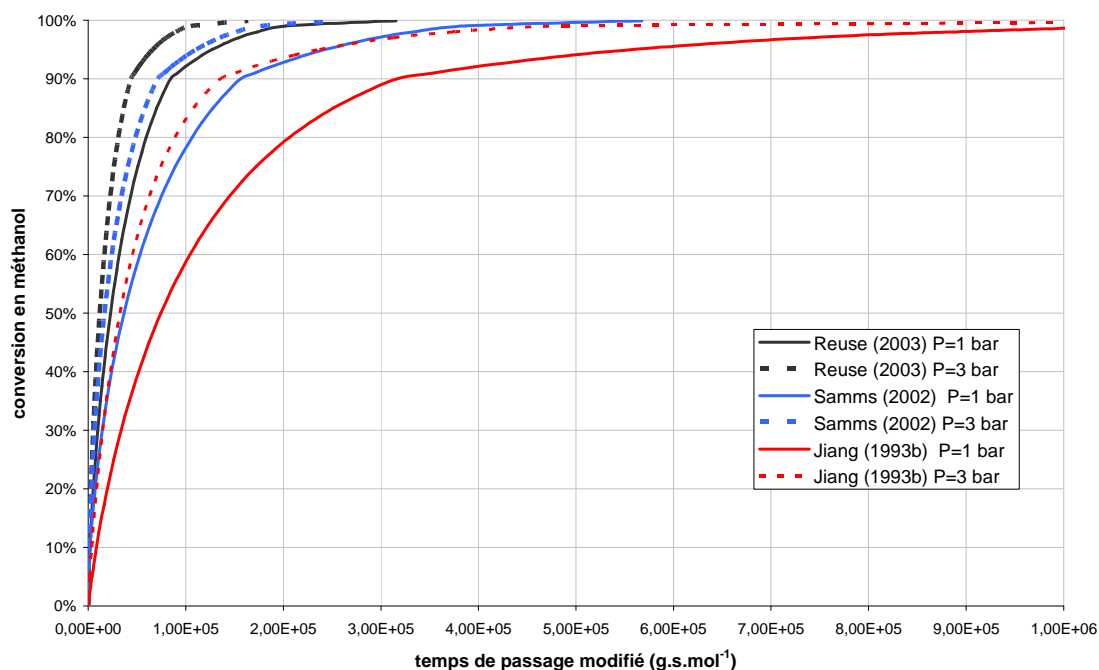


Figure 2.2 : Influence de la pression : conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour 200°C, 3 et 1 bar et un ratio molaire eau/méthanol de 1,5.

Par contre, tous les modèles cinétiques sont sensibles à la température comme le montre la figure ci-après. Une augmentation de la température augmente la vitesse de réaction et tend à diminuer la dispersion entre les profils de conversion en méthanol.

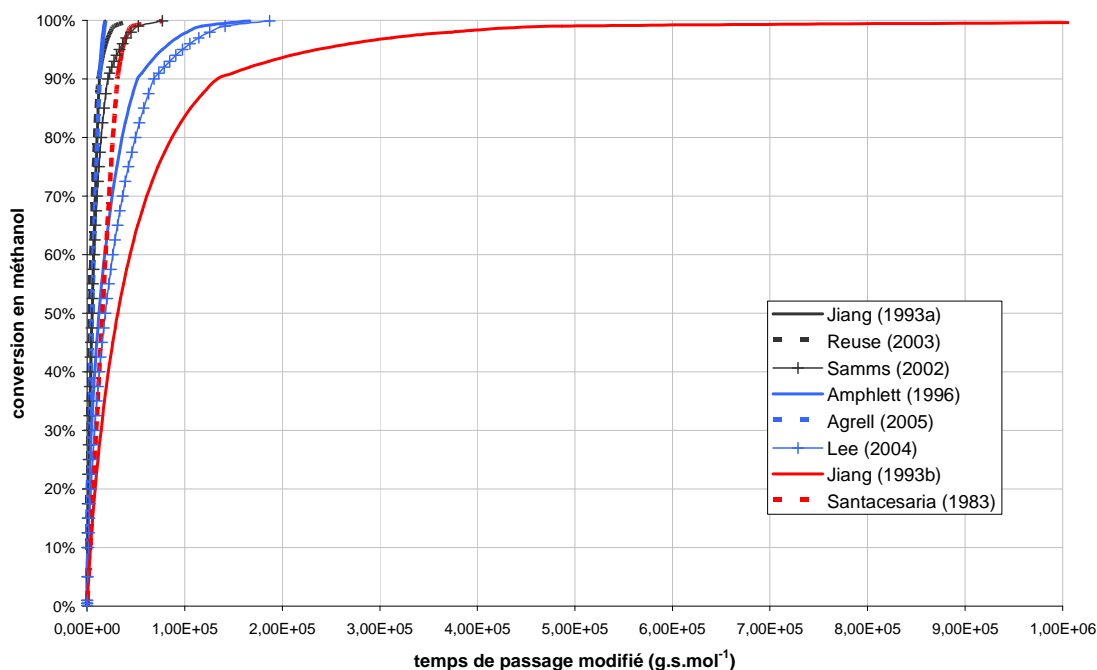


Figure 2.3 : Influence de la température : conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour 240°C, 3 bar et un ratio molaire eau/méthanol de 1,5.

La plupart des lois cinétiques de la littérature peuvent être utilisées pour modéliser la vitesse de réaction. Les différences sont importantes et trois types de comportement se distinguent. Toutefois les écarts entre les lois diminuent lorsque la température augmente. Seules 3 lois sont sensibles à la pression : ce sont les lois de Jiang et al. (1993^b), Reuse (2003) et Samms et al. (2002).

L'étude sur la cinétique de réaction du vapo-reformage du méthanol permet donc de disposer de plusieurs lois de vitesse de réaction. Trois expressions ont été *a priori* écartées (Peppley et al., 1999^b, Geissler et al., 2001, et Amphlett et al., 1994). Quant aux autres, elles serviront à la modélisation des points expérimentaux.

3. Conclusion

La première partie de ce chapitre a permis de justifier le choix de la réaction de vapo-reformage du méthanol comme réaction modèle pour l'étude des échangeurs-réacteurs. Parmi les réactions catalytiques endothermiques industrielles, cette réaction a l'avantage de se dérouler généralement en lit fixe donc avec un catalyseur qui peut se régénérer facilement ou qui se désactive lentement. De plus, elle se fait à température et pression modérée et est bien documentée du fait de l'utilisation de l'hydrogène comme nouvelle source d'énergie.

La seconde partie de ce chapitre s'est donc attachée à étudier en détail cette réaction afin de comprendre son déroulement et de disposer de lois cinétiques pour modéliser la vitesse de réaction. Le mécanisme le plus simple et le plus courant pour la réaction de vapo-reformage du méthanol (2.8) est la réaction de décomposition du méthanol (2.9) suivie de la réaction de gaz à l'eau (2.10).

La compréhension du déroulement de la réaction a ainsi permis d'affiner le mode opératoire, qui sera présenté au chapitre 3. En effet, le fonctionnement avec un excès d'eau augmente l'activité du catalyseur, ce qui réduit la formation de produits secondaires mais aussi diminue la vitesse de désactivation du catalyseur. Ainsi, les mesures expérimentales se feront avec un rapport molaire eau sur méthanol de 1,5 en entrée.

De plus, les produits secondaires sont souvent du monoxyde de carbone et parfois du formiate de méthyle ou du formaldéhyde. L'analyse des gaz de sortie du réacteur inclura donc le monoxyde de carbone et les autres composés pourront expliquer la présence éventuelle d'autres constituants lors des analyses.

Cette étude a aussi mis en évidence la complexité d'une réaction catalytique avec l'intervention de sites particuliers à des réactions ou à des molécules. Malgré cette complexité, on constate que la plupart des lois cinétiques dépendent des seuls constituants suivants : l'eau, le méthanol, l'hydrogène et le dioxyde de carbone et que ces lois sont facilement utilisables. Leur introduction dans un modèle piston a montré une différence importante entre elles, même si l'augmentation de la température diminue les écarts. De plus, elles ne sont pas toutes sensibles à la pression. Un large choix de lois cinétiques est donc possible pour représenter au mieux les points expérimentaux et donc modéliser la vitesse de réaction (chapitre 5).

Ce travail de thèse sur les échangeurs-réacteurs catalytiques avec des structures telles que les ailettes et les mousses métalliques utilise la réaction modèle de vapo-reformage du méthanol. Le chapitre suivant détaille la mise en œuvre et les méthodes expérimentales nécessaires pour tester les différentes géométries et ainsi pour pouvoir comparer leurs performances.

CHAPITRE 3. Matériels et méthodes

Ce chapitre s'attache d'une part à présenter les dispositifs expérimentaux et les techniques de mesures utilisées au cours de ces travaux et d'autre part à développer les différents tests des dépôts catalytiques.

Le but de ces dispositifs expérimentaux est de caractériser d'un point de vue hydrodynamique et thermique l'échangeur-réacteur, afin d'établir les corrélations spécifiques à chaque structure interne et de tester en réaction les performances de chaque géométrie envisagée pour les comparer.

L'intérêt de tester différents dépôts catalytiques est de valider une méthode de revêtement pour le test systématique de tous les inserts choisis.

Tout d'abord, les matériels utilisés pour mettre en œuvre l'étude de l'échangeur-réacteur en hydrodynamique et en réaction catalytique hétérogène sont présentés.

Puis les méthodes sont expliquées afin de bien comprendre l'exploitation des différents dispositifs expérimentaux tant au niveau de leur fonctionnement qu'au niveau du traitement des données obtenues.

Enfin, différentes méthodes de dépôts catalytiques sont étudiées pour choisir le catalyseur qui sera utilisé par la suite pour l'étude systématique des différentes structures.

1. Matériels

1.1. L'échangeur-réacteur

Un échangeur-réacteur a été conçu de manière à tester les différentes géométries sélectionnées de forme parallélépipédique avec la réaction de vapo-reformage mais aussi en thermo-hydraulique.

Les conditions maximales de fonctionnement pour lesquelles le réacteur est conçu, sont une pression de 5 bars abs. et une température de 500°C.

Le réacteur est en acier inox de forme parallélépipédique et fermé par un couvercle. Il est composé en entrée d'un divergent et en sortie d'un convergent. Ils permettent d'éviter le décollement de la couche limite et donc d'assurer des profils de vitesse propres dans la section de mesure. La partie centrale du réacteur permet de positionner les différents internes étudiés. La longueur du canal est de 1000 mm, sa hauteur est de 5 mm qui permet un bon contact thermique puisque les structures ont une hauteur de 5,1 mm et sa largeur est de 40 mm afin de disposer d'une surface d'échange suffisante et de suffisamment de canaux d'ailettes. L'étanchéité du réacteur est assurée par un couvercle qui s'emboîte dans le canal avec un joint métallique et des vis de serrage placées tous les 36,5 mm. Les figures suivantes présentent toutes les dimensions du réacteur et montrent des photographies.

Pour suivre l'évolution de la composition chimique le long du réacteur, trois prises de prélèvements sont placées à 250, 500 et 750 mm de l'entrée du réacteur.

La réaction étant endothermique, le réacteur est chauffé par des cordons chauffants positionnés de chaque côté du canal afin que l'apport de chaleur soit homogène. De plus, la longueur du réacteur est divisée en trois zones de chauffe qui se régulent séparément. Il y a donc au total six cordons chauffants ayant chacun les mêmes caractéristiques données dans le tableau ci-dessous.

Longueur (m)	1,5
Diamètre (mm)	1
Résistance (Ω)	18
Puissance par unité de surface (W.cm^{-2})	4
Tension maximum d'alimentation (V)	48
Puissance maximum (W)	128

Tableau 3.1 : Caractéristiques des cordons chauffants du réacteur

La puissance totale maximale pour chauffer le réacteur est donc de 768 W.

Le réacteur est calorifugé lors des essais en réaction pour éviter les pertes thermiques. Un cordon chauffant similaire à ceux du réacteur est placé sur le convergent en sortie du réacteur, à cause de pertes thermiques trop importantes à ce niveau. En effet, la sortie est raccordée à un condenseur, refroidissant les tuyauteries par conduction thermique.

1.2. Inserts

Cette section présente les caractéristiques géométriques des différents inserts choisis pour cette étude.

Pour faciliter la mise en œuvre expérimentale, la hauteur des inserts doit être la même. De plus, le matériau des internes ne doit pas être en cuivre afin qu'il n'y ait pas d'interaction avec l'activité catalytique du catalyseur qui est à base de cuivre et de zinc.

1.2.1. Mousses métalliques

La mousse métallique choisie est la mousse RECEMAT 17-23. Il s'agit d'une mousse en nickel / chrome avec une taille de pores suffisamment importante pour ne pas les obstruer lors du dépôt de catalyseur.

Les analyses morphologiques faites par l'IUSTI, dans le cadre du projet CNRS SPECIMOUSSE, ont permis de caractériser de façon précise la mousse et les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

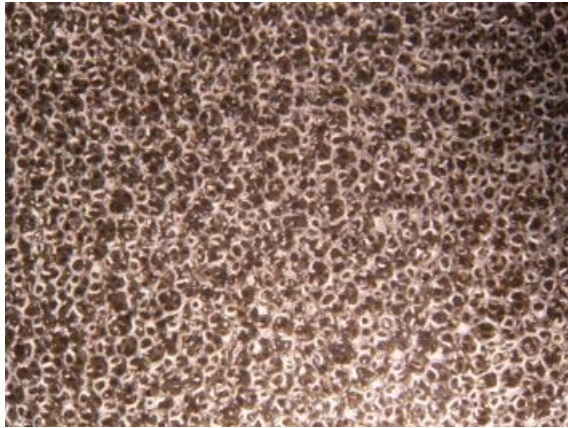
Dénomination	Mousse	
épaisseur (mm)	5	
Porosité (%)	88	
Diamètre moyen des pores (mm)	1,84	
Diamètre moyen des brins (mm)	0,2	
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)	1658	
Perméabilité à l'air (m^2)	$2,81 \cdot 10^{-8}$	
Passabilité à l'air	490	

Tableau 3.2 : Caractéristiques géométriques de la mousse métallique étudiée et photographie (RECEMAT 1723) (agrandissement $\times 1$)

1.2.2. Ailettes droites et à pas décalés

Les ailettes sont fournies par la société Nordon Cryogénie. Ainsi, parmi les différentes ailettes disponibles, le choix se porte sur deux types d'ailettes décalées ayant des diamètres hydrauliques différents et sur une ailette droite de petit diamètre hydraulique comparable à celui d'une des ailettes décalées. Ainsi, l'étude expérimentale permettra de mettre en évidence l'effet du diamètre hydraulique et l'effet du décalage des ailettes.

Les ailettes sont en aluminium et les caractéristiques géométriques des ailettes sélectionnées sont présentées dans le tableau suivant (avec un rappel des longueurs caractéristiques à la figure qui suit).

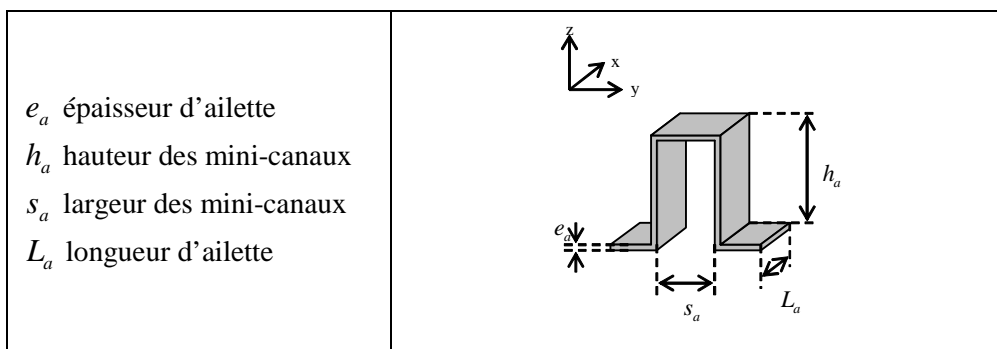


Figure 3.3 : Schéma d'une ailette

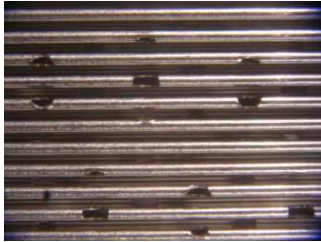
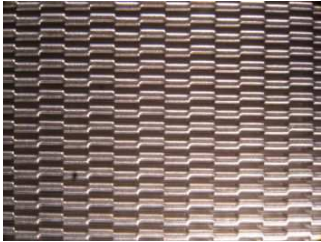
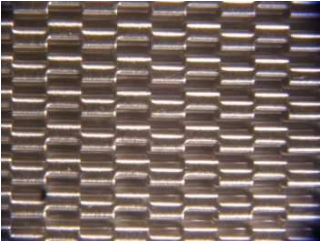
Type d'ailettes	droites	décalées	
Dénomination	Ailette 1	Ailette 2	Ailette 3
e_a (mm)	0,20	0,20	0,20
s_a (mm)	0,82	0,78	1,39
L_a (mm)	-	3,175	3,175
h_a (mm)	4,90	4,90	4,90
d_h (mm)	1,40	1,27	2,05
Surface spécifique ($m^2.m^{-3}$)	2283	2359	1602
			
	(agrandissement $\times 1,5$)	(agrandissement $\times 1$)	(agrandissement $\times 1,5$)

Tableau 3.3 : Caractéristiques géométriques des ailettes étudiées et photographies

1.2.3. Lit fixe

Le lit fixe est constitué de grains de catalyseurs dilués avec des grains de carbure de silicium afin d'avoir une bonne conductivité thermique au coeur du lit. La taille des grains est comprise entre 300 et 425 μm soit un diamètre moyen de particule de 363 μm . La porosité du lit sera déterminée expérimentalement lors des mesures de pertes de charge. Des photographies des grains de carbures de silicium et des grains de catalyseurs sont présentées dans la figure ci-dessous et les caractéristiques géométriques du lit fixe sont données dans le tableau 3.4.

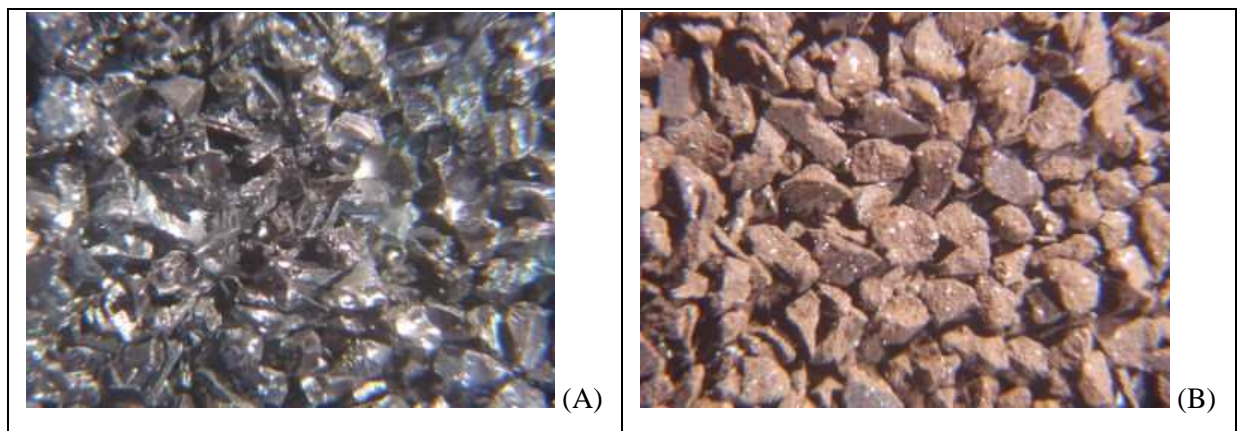


Figure 3.4 : Photographies des grains composant le lit fixe : (A) Carbure de silicium ; (B) Catalyseur (agrandissement $\times 16$)

Dénomination	Lit fixe
Hauteur du lit (mm)	250
Porosité (%)	Déterminée expérimentalement
Diamètre moyen des particules (μm)	363
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)	$1,1 \cdot 10^4$

Tableau 3.4 : Caractéristiques géométriques du lit catalytique (la surface spécifique est prise pour l'ensemble des grains : carbure de silicium et catalyseur)

1.3. Bancs d'essais

1.3.1. Banc d'essais Echangeurs COmpacts MULtifonctionnels (ECOMUL)

Le banc d'essais ECOMUL permet de mettre en œuvre la réaction chimique de vapo-reformage du méthanol dans le réacteur décrit précédemment. Il permet aussi la mesure des coefficients de transfert thermique.

Les conditions maximales d'utilisation du banc d'essais sont une pression de 5 bars abs. et une température de 500°C.

Un schéma de principe est donné sur la figure suivante.

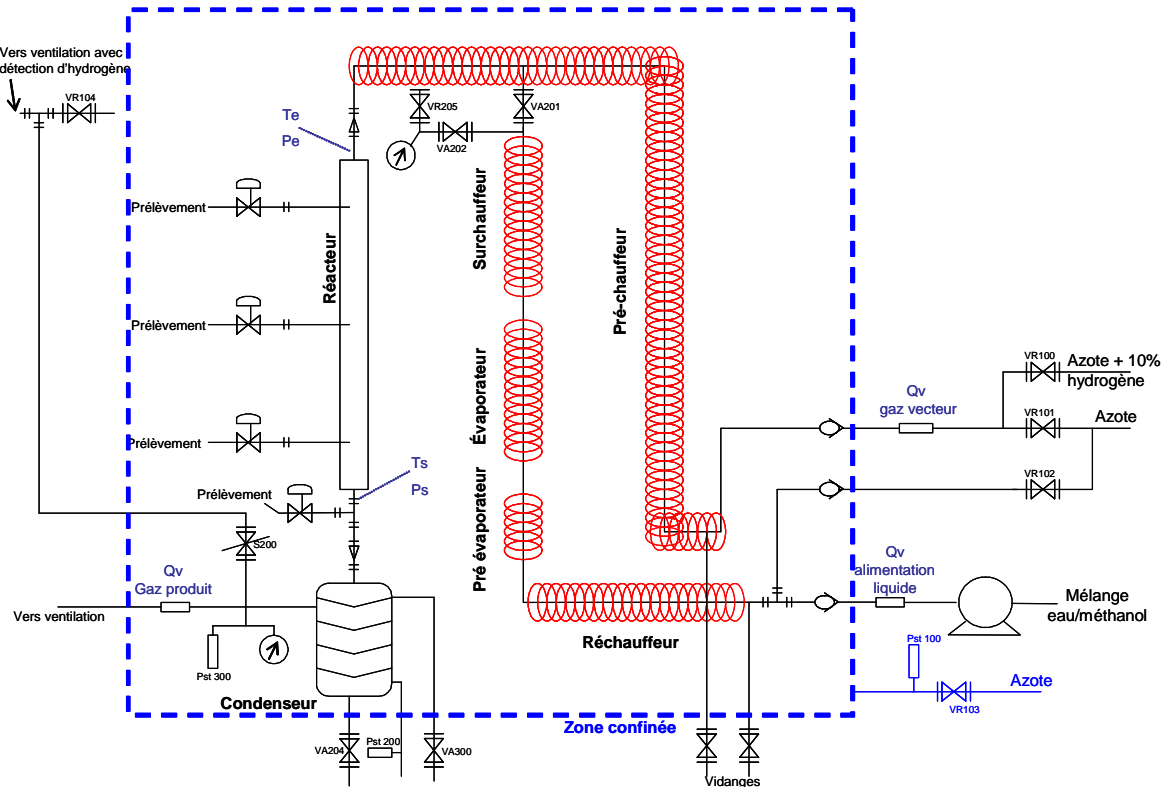


Figure 3.5 : Schéma de principe de la boucle ECOMUL

La photographie ci-dessous donne un aperçu de la boucle ECOMUL.

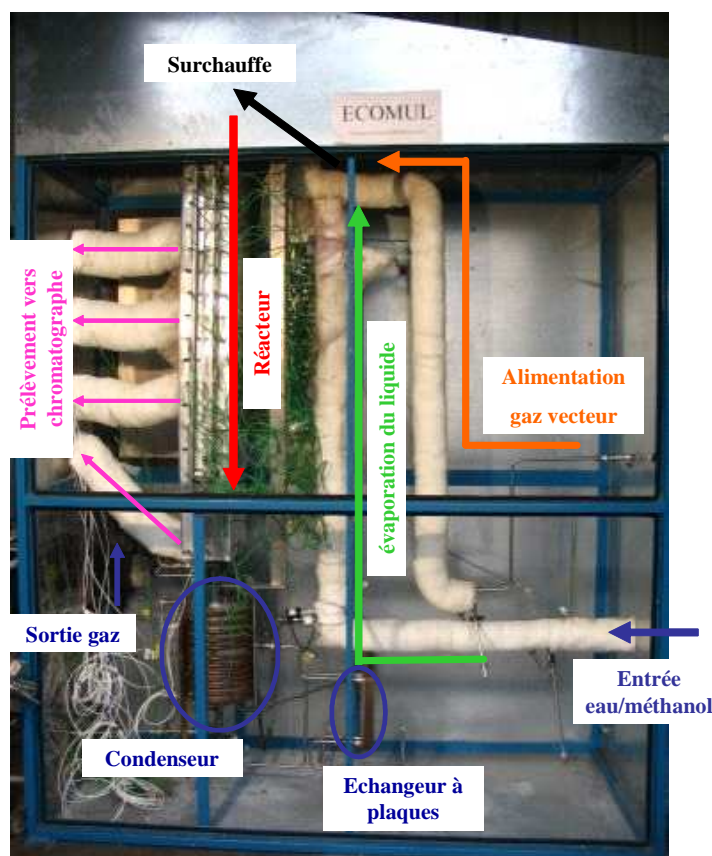


Figure 3.6 : Photographie de la boucle ECOMUL

L'alimentation liquide se fait à pression et température ambiante (l'opération de mélange est réalisée manuellement). Le liquide est entraîné par une pompe liquide de type Knauer / K-120 tête de 50mL dont la gamme de fonctionnement est comprise entre 0,01 et 50 mL.min⁻¹.

Le fonctionnement du banc d'essais se subdivise en cinq étapes :

- Évaporation du fluide liquide ;
- Surchauffe des gaz avant l'entrée du réacteur ;
- Réaction de vapo-reformage du méthanol ;
- Condensation des condensats en sortie du réacteur.

L'évaporation du liquide ainsi que la surchauffe du gaz se fait dans des tubes enroulés de cordons chauffants dont les puissances sont les suivantes :

- Réchauffeur : 200 W ;
- Pré-évaporateur : 350 W ;
- Évaporateur : 350 W ;
- Surchauffeur : 350 W ;

- Préchauffeur gaz : 200 W.

La puissance des cordons chauffants est régulée par un système de régulateur avec la mesure de la température placée en sortie de zone de chauffe.

Une alimentation en gaz vecteur (azote) permet d'augmenter la vitesse des gaz dans le réacteur et de stabiliser le fonctionnement du banc d'essai.

La condensation se fait par contact direct avec de l'eau refroidie par un échangeur à plaques. Un séparateur et un filtre sont ensuite mis en série afin d'assurer la condensation totale des condensats (eau et méthanol).

Le débitmètre de sortie permet la régulation de la pression de sortie du réacteur.

Le banc d'essais est placé dans un caisson balayé à l'azote afin de supprimer la présence de comburant (oxygène dans l'air).

Des prises de prélèvement vers le chromatographe en phase gazeuse permettent d'effectuer des mesures en ligne. La figure suivante représente le circuit d'une ligne de prélèvement vers le chromatographe.

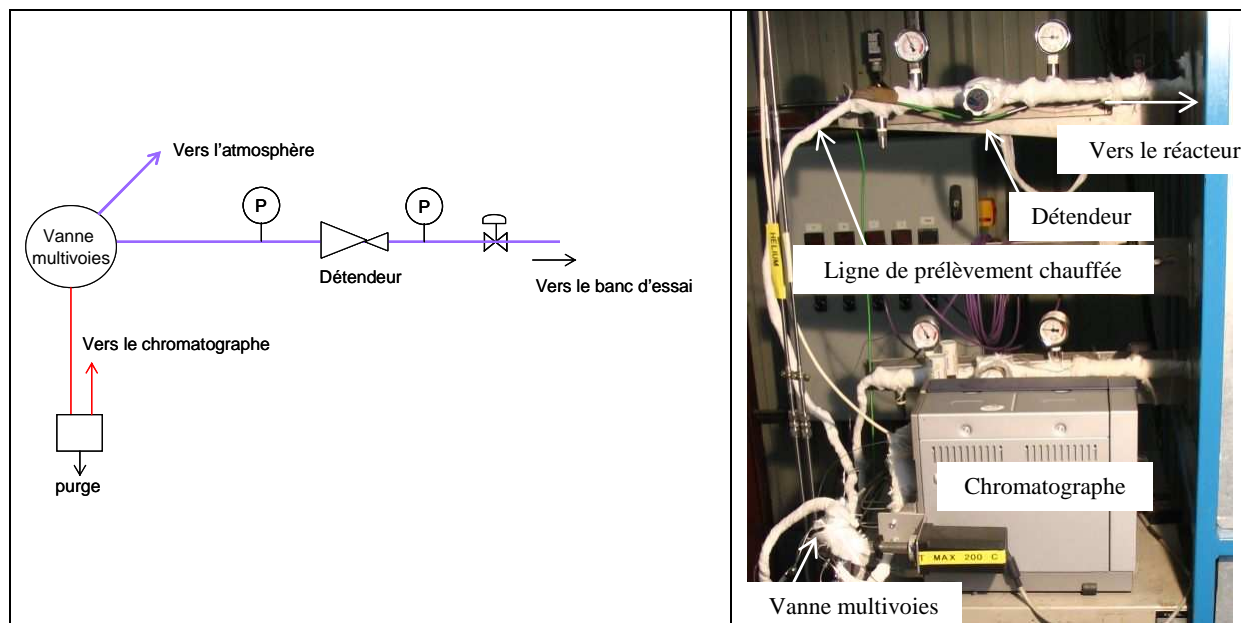


Figure 3.7 : Schéma et photographie du système de prélèvement des gaz du banc d'essais vers le chromatographe

L'utilisation d'un détendeur permet de diminuer la pression afin qu'elle soit inférieure à 1 bar rel., pression maximum autorisée. Les lignes de prélèvement sont chauffées pour éviter de condenser l'eau et le méthanol à une température n'excédant pas 110°C (température maximum autorisée à l'entrée de l'appareil). Toutefois, lors des essais, seule la ligne de prélèvement en sortie du réacteur est utilisée à cause de casse de matériel et par manque de temps.

Afin de limiter les pertes thermiques, l'ensemble de la tuyauterie chauffée ainsi que le réacteur sont calorifugés.

1.3.2. Dispositif expérimental pour l'étude hydrodynamique

Ce dispositif expérimental a pour objectif la mesure des pertes de charge et la mesure de la distribution de temps de séjour (DTS) afin de caractériser l'hydrodynamique des différentes géométries étudiées et de l'intégrer à la modélisation du réacteur.

Le banc d'essais permet à la fois de faire la mesure des pertes de charge et de la DTS par un simple changement de configuration.

Un schéma de principe est donné sur la figure suivante.

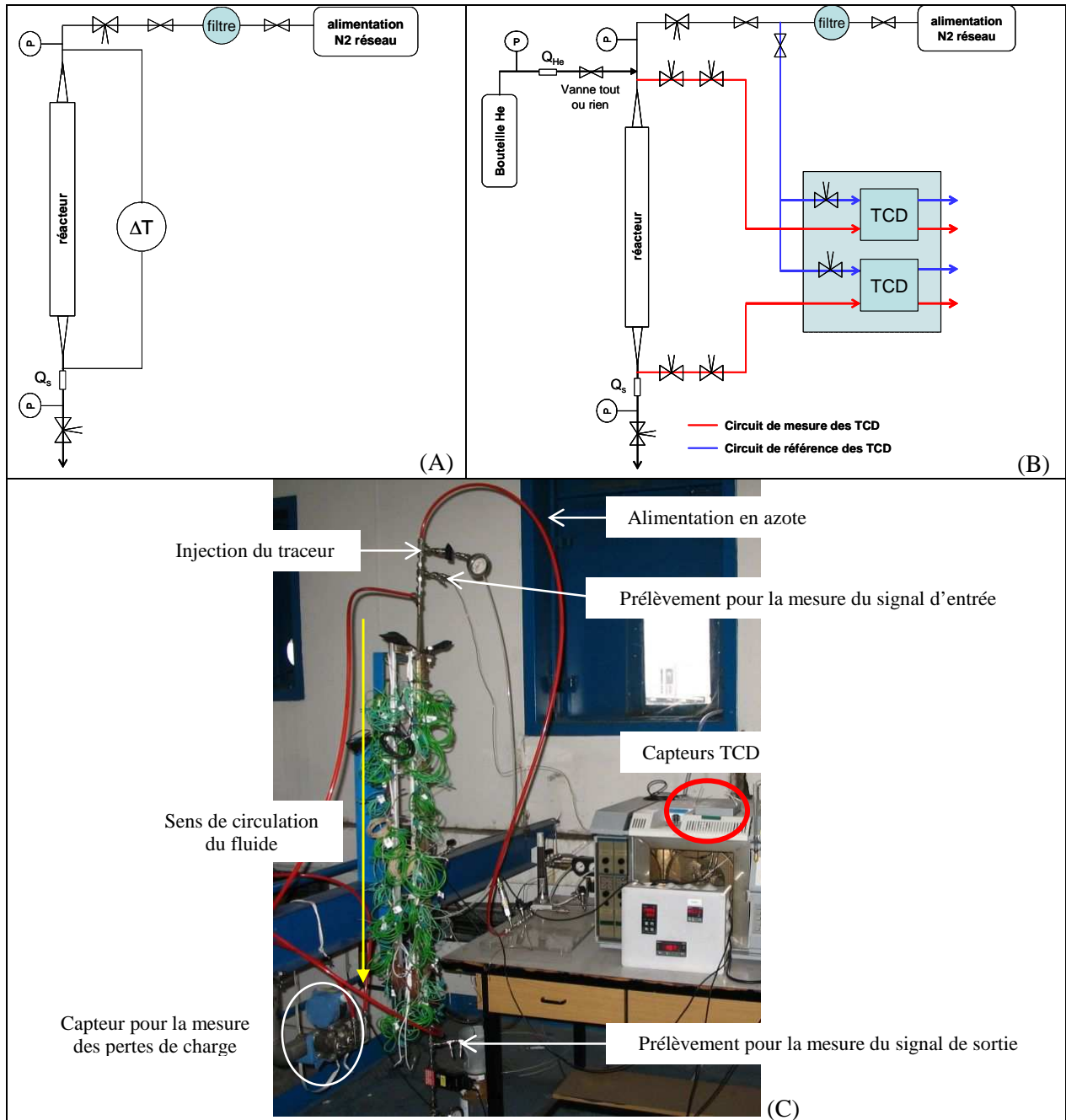


Figure 3.8 : Schéma de principe du dispositif expérimental pour l'étude hydrodynamique : (A) Configuration pour la mesure des pertes de charge, (B) Configuration pour la mesure de DTS ; (C) Photographie du banc d'essais

Le fonctionnement du banc d'essais se fait à température ambiante avec l'azote comme gaz circulant. Dans le cas le plus simple, c'est-à-dire pour la mesure des pertes de charge, la boucle est constituée d'une alimentation gaz (azote) avec une vanne pointeau en sortie de réacteur afin de régler la pression. Pour la mesure de DTS, la ligne du traceur (hélium) est ajoutée au circuit précédent et l'injection se fait par une vanne tout ou rien. En entrée et sortie de réacteur, les lignes de prélèvement sont mises en place pour la mesure du signal avec pour chacune l'utilisation de deux vannes pointeaux pour régler le débit de gaz. Enfin, la voie de référence de chaque détecteur est alimentée par un circuit d'azote avec une vanne de réglage pour le débit.

1.4. Instrumentation

1.4.1. Débitmètres

Les débitmètres gaz utilisés sont des débitmètres massiques thermiques. Pour les appareils du dispositif expérimental ECOMUL, une vanne de régulation est intégrée au débitmètre. Ainsi, le débitmètre placé au niveau de l'alimentation en gaz vecteur régule le débit de celui-ci et la pression de sortie du réacteur est régulée par le débitmètre du gaz sortant.

Le débitmètre liquide du banc d'essais ECOMUL est un débitmètre à effet coriolis.

Le tableau suivant détaille les caractéristiques des débitmètres présents sur les dispositifs expérimentaux.

Boucle	Emplacement	Marque	Unité de mesure	Gamme d'étalonnage	Incertitude absolue
ECOMUL	Débit liquide entrant	BROOKS / QMAM003KAA1BD CBAAAAA	g.h ⁻¹	0 - 1600	$\pm \left(0,005 + \frac{3}{q_m} \right) \cdot q_m$
ECOMUL	Débit du gaz vecteur	BROOKS / 5851SMF régulateur	NL.min ⁻¹	0 - 20	$\pm (0,005 Q + 0,02)$
Hydrodynamique	Débit du gaz sortant	BROOKS / 5851SMF régulateur	NL.min ⁻¹	0 - 40	$\pm (0,005 Q + 0,04)$
Hydrodynamique	Débit d'hélium	BROOKS / 5860S	NL.min ⁻¹	0 - 30	$\pm (0,005 Q + 0,03)$
Hydrodynamique	Débit du gaz sortant	BROOKS / 5860S	NL.min ⁻¹	0 - 18	$\pm (0,005 Q + 0,018)$

Tableau 3.5 : Débitmètres présents sur les différents dispositifs expérimentaux avec leur emplacement et leurs caractéristiques

1.4.2. Capteurs de pression

Le tableau suivant détaille les caractéristiques des capteurs de pression présents sur les dispositifs expérimentaux.

Boucle	Emplacement	Marque	Unité de mesure	Gamme d'étalonnage	Incertitude absolue
ECOMUL	Entrée réacteur (Pe)	Keller / PR25-HTC	bar relatif	0 - 5	$\pm 0,0125$
ECOMUL	Sortie réacteur (Ps)	Keller / PR25-HTC	bar relatif	0 - 2	$\pm 0,005$
ECOMUL	Ligne de prélèvement côté réacteur	Manomètre à aiguille	bar relatif	0 - 5	$\pm 0,1$
ECOMUL	Ligne de prélèvement côté chromatographe	Manomètre à aiguille	bar relatif	0 - 1,5	$\pm 0,005$
Hydrodynamique	Entrée réacteur	Keller / PA25	bar relatif	0 - 5	$\pm 0,0125$
Hydrodynamique	Sortie réacteur	Manomètre à aiguille	bar relatif	0 - 4	$\pm 0,05$
Hydrodynamique	Entre l'entrée et la	Rosemount / 3051	mbar	0 - 300	$\pm 0,45$
Hydrodynamique	sortie du réacteur	Rosemount / 3051	mbar	0 - 20	$\pm 0,03$

Tableau 3.6 : Capteurs de pression présents sur les différents dispositifs expérimentaux avec leur emplacement et leurs caractéristiques

Les capteurs de pression du type Keller sont des transmetteurs de pression électronique dit piézorésistifs. La pression mesurée est traduite en grandeur électrique. La valeur des résistances varie avec la déformation de la membrane due à la pression.

Les capteurs de pression différentielle utilisent la technologie capacitive. Une variation de capacité traduit la déformation de la membrane.

1.4.3. Thermocouples

Le réacteur est équipé de seize thermocouples de parois (type K et de diamètre 1 mm) et seize thermocouples de canal (type K et de diamètre 0,5 mm) placés de façon alternée tous les 66 mm pour suivre l'évolution de la température le long du réacteur.

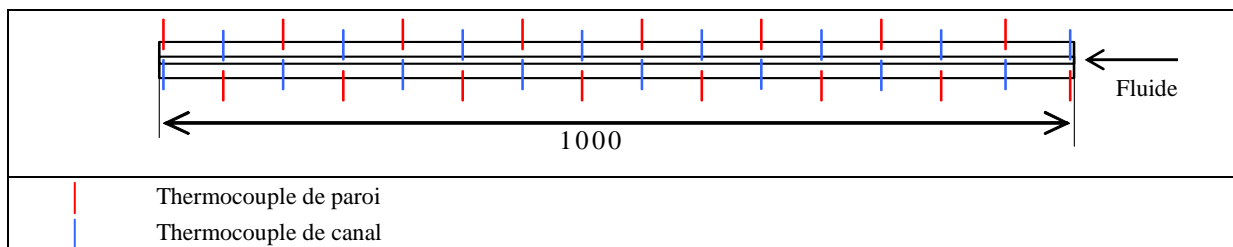


Figure 3.9 : Schéma du positionnement des thermocouples de paroi et de canal le long du réacteur.

Les thermocouples présents sur le dispositif expérimental ECOMUL sont de type K et de diamètre 1 mm.

Pour la régulation de chaque zone de chauffe, le thermocouple est placé dans le tube où circule le fluide à l'aide d'un doigt de gant et en sortie de la zone concernée.

Des thermocouples (dans des doigts de gant) sont associés aux capteurs de pression en entrée et en sortie du réacteur afin de calculer la concentration totale du gaz circulant.

Le banc d'essais pour l'étude hydrodynamique fonctionne à température ambiante, seul un thermocouple de type K de 1 mm de diamètre est utilisé pour mesurer la température ambiante.

Dans tous les cas, l'incertitude de mesure absolue sur la température est de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

1.4.4. Détecteurs à conductivité thermique

Deux détecteurs à conductivité thermique (TCD) sont utilisés sur le dispositif expérimental pour l'étude hydrodynamique afin de mesurer l'évolution de la concentration en hélium dans l'azote en entrée et sortie de réacteur.

Ces détecteurs font partie d'un chromatographe en phase gazeuse de marque Chrompack CP-9001.

Pour garantir la fiabilité de leur utilisation dans la mesure de DTS, les points suivants ont été vérifiés :

- la réponse des détecteurs en fonction de la concentration en hélium est linéaire dans la gamme de concentration utilisée ;
- Les deux détecteurs, placés en série, donne la même réponse.

1.4.5. Chromatographe en phase gazeuse

L'analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse permet d'étudier l'évolution de la réaction du point de vue chimique le long du réacteur et à sa sortie.

Cette partie explique le principe de fonctionnement de l'appareillage et présente les étalonnages de chaque composé.

L'appareil de chromatographie en phase gazeuse est un micro-GC, CP4900 de la marque VARIAN.

Principe de fonctionnement :

Suivant le schéma réactionnel vu au chapitre 2 (équations 2.8, 2.9 et 2.10), les éléments à analyser sont l'eau, le méthanol, le dioxyde et le monoxyde de carbone, l'hydrogène et l'azote, utilisé comme gaz vecteur.

Les analyses se font sur deux colonnes :

- Pora Plot Q (PPQ) : pour l'analyse de l'eau, du méthanol et du dioxyde de carbone avec l'utilisation de l'argon comme gaz vecteur ;
- Molsieve 5Å (tamis moléculaire) : pour l'analyse de l'hydrogène, de l'azote, et du monoxyde de carbone avec l'utilisation de l'hélium comme gaz vecteur.

Les détecteurs utilisés sont des capteurs TCD (c'est à dire à conductivité thermique). La figure suivante schématise le principe de fonctionnement de l'appareil.

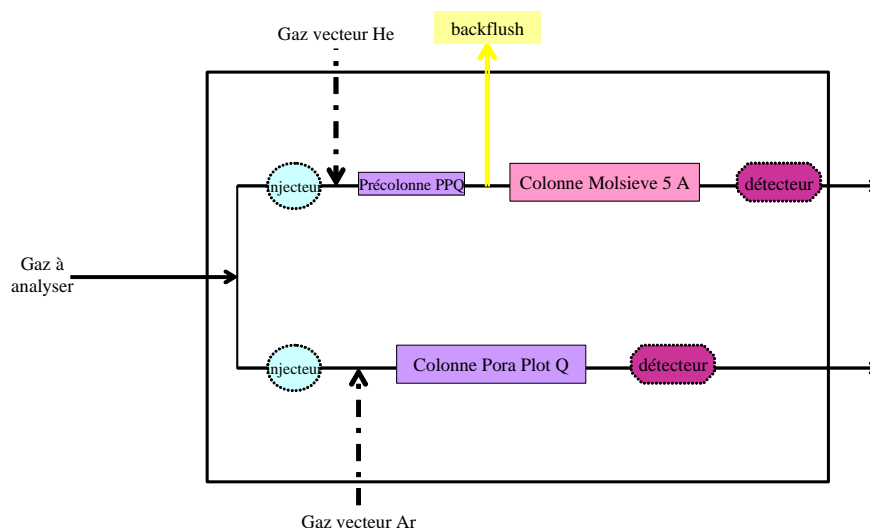


Figure 3.10 : Schéma du principe de fonctionnement de l'appareil de chromatographie en phase gazeuse

Une méthode d'analyse a donc été mise au point sur chaque colonne et l'étalonnage est fait pour chaque composant à analyser.

Le tableau suivant présente les conditions opératoires mises en place pour l'analyse des six composés cités précédemment.

Colonne	MS5A	PPQ
Température colonne (°C)	130	80
pression colonne (kPa)	150	200
Température injecteur (°C)	110	110
Température ligne échantillon (°C)	110	110
backflush (s)	6,7	-
Temps d'injection (ms)	100	100
Réglage de la sensibilité	auto	auto

Tableau 3.7 : Conditions opératoires pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse

Etalonnage des incondensables :

Pour l'étalonnage, deux bouteilles de gaz étalons sont utilisées. Leur composition est présentée dans le tableau suivant.

	étalon 1	étalon 2
H ₂	1	80
N ₂	58	1
CO	1	18
CO ₂	40	1

Tableau 3.8 : Composition des gaz étalons en pourcentage molaire

L'évolution de l'aire du pic en fonction de la concentration est linéaire dans le domaine concerné. Cette linéarité a été vérifiée pour chaque composé en jouant sur le volume d'injection (graphique ci-dessous).

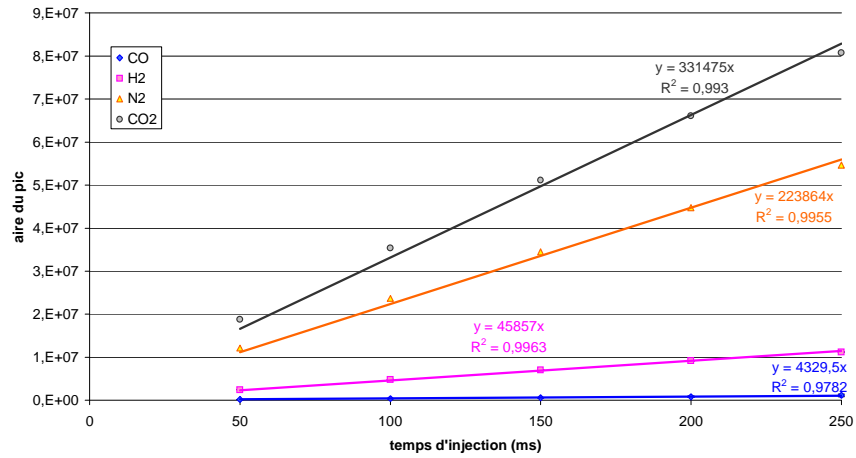


Figure 3.11 : Evolution de l'aire du pic de chaque composé en fonction du temps d'injection pour l'étalon 1

L'étalonnage est donc fiable avec deux compositions différentes et la droite passant par l'ordonnée à l'origine. L'étalonnage permet donc d'obtenir pour chaque composé sa concentration en fonction de l'aire du pic comme le montre les graphiques ci-dessous.

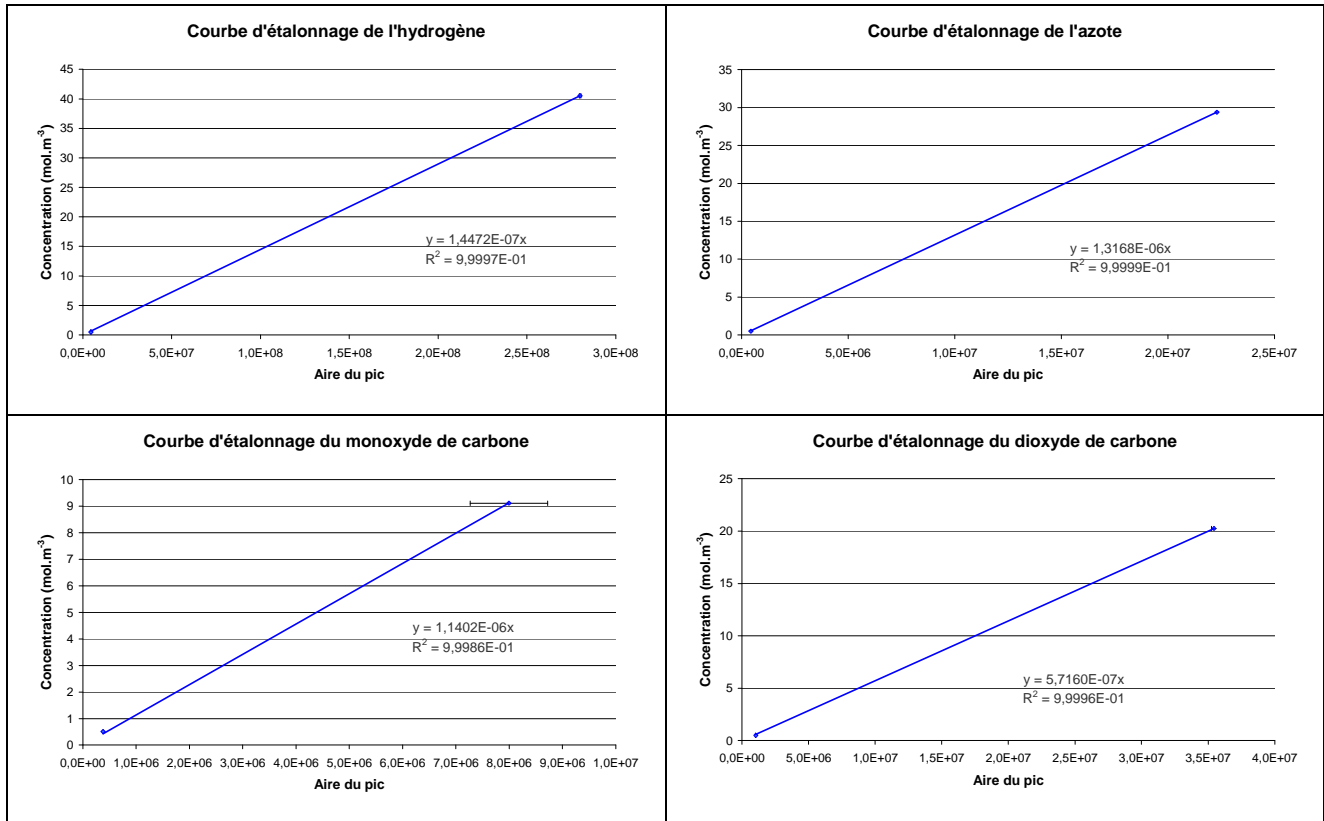


Figure 3.12 : Courbes d'étalonnage de chaque composé incondensable

Etalonnage de l'eau et du méthanol :

L'étalonnage de ces composés se fait avec un mélange binaire avec l'azote. L'azote est saturé avec l'eau ou le méthanol à une pression et une température données et la composition du mélange est ainsi déduite de la courbe de rosée du mélange (figure ci-dessous).

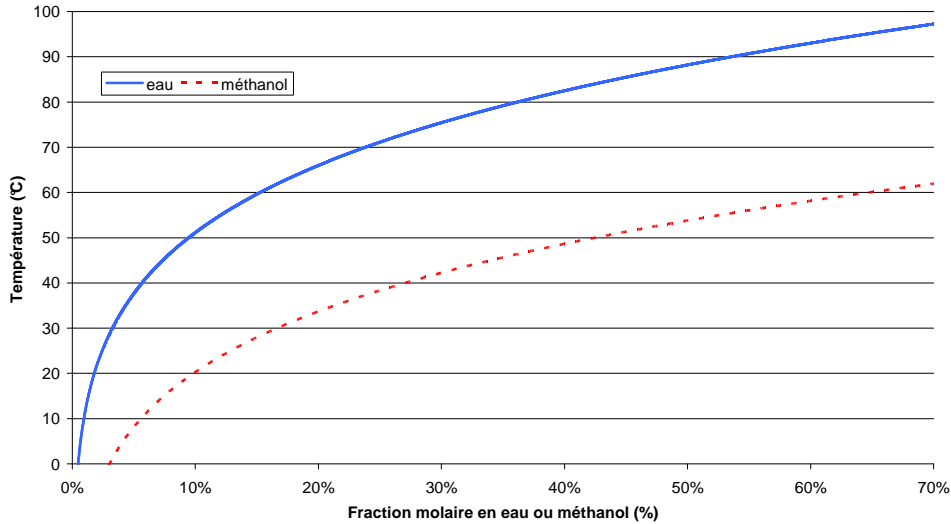


Figure 3.13 : Courbes de rosée des mélanges binaires eau/azote et méthanol/azote utilisées pour l'étalonnage du chromatographe en eau et méthanol ($p=1,31$ bar)

Les courbes d'étalonnage obtenues pour l'eau et le méthanol sont présentées à la figure suivante.

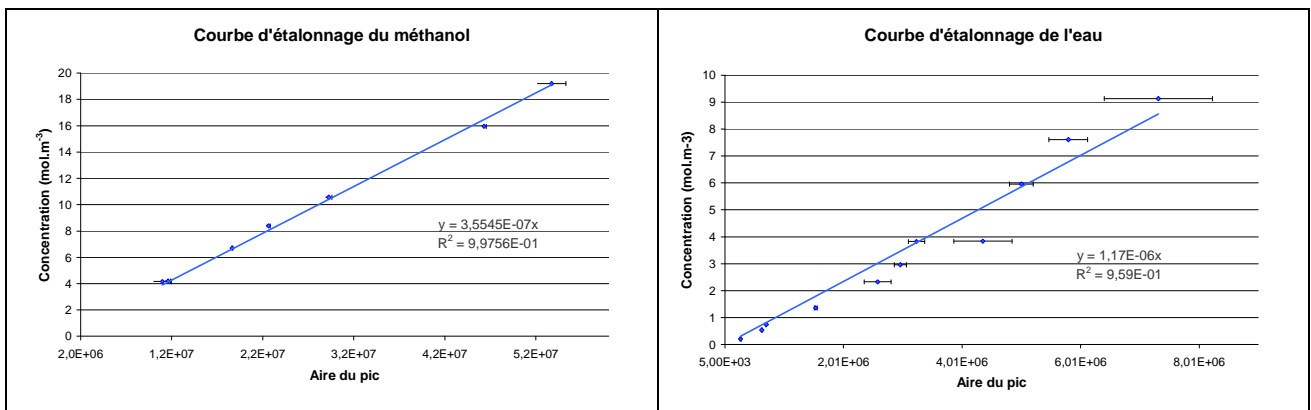


Figure 3.14 : Courbes d'étalonnage de l'eau et du méthanol

La courbe d'étalonnage du méthanol est bien linéaire jusqu'à une concentration en méthanol de 19 mol.m^{-3} et les essais sont bien reproductibles. Par contre, la courbe d'étalonnage de l'eau n'est linéaire qu'entre 0 et 9 mol.m^{-3} d'eau. De plus, la reproductibilité des essais est moins bonne que pour le méthanol donc l'incertitude de mesure est plus importante. Ces observations sont tout à fait normales, l'eau étant un composé assez difficile à doser avec précision, mais ces résultats sont suffisants pour vérifier le bilan matière.

Précision des mesures :

La limite de détection de chaque composé analysé est déterminée à partir du bruit du signal de chaque détecteur. Ainsi, on considère qu'un élément est détectable lorsque sa hauteur de pic est au moins deux fois égale à celle du bruit. Le tableau ci-dessous indique les concentrations minimums détectables par la méthode de chromatographie en phase gazeuse.

	Concentration minimum détectable (mol.m ⁻³)
H ₂	8,5.10 ⁻⁶
N ₂	3,5.10 ⁻³
CO	3.10 ⁻³
CO ₂	2,7.10 ⁻⁴
H ₂ O	2,5.10 ⁻⁵
CH ₃ OH	4.10 ⁻⁵

Tableau 3.9 : Concentration minimum détectable pour chaque constituant

Cette méthode d'analyse permet donc une détection fine des composés.

Par contre, le dispositif expérimental de prélèvement ne permet pas d'avoir une précision des mesures aussi petite que la limite de détection. L'incertitude de mesure est alors évaluée pour chaque essai avec l'écart type sur trois mesures.

2. Méthodes

2.1. Protocoles expérimentaux

2.1.1. Banc d'essais ECOMUL

Le banc d'essais ECOMUL est dédié au test des différentes configurations du réacteur en réaction chimique mais permet aussi la mesure des coefficients de transfert thermique.

Protocole expérimental pour le fonctionnement en réaction chimique :

Tout d'abord les réactifs sont préparés dans un bidon de 10L. Le rapport molaire eau / méthanol est de 1,5.

Ensuite, le débit d'azote est réglé à 5 NL.min⁻¹ et la pression en sortie de réacteur à 2 bar rel. (régulation de la pression en sortie du réacteur par le débitmètre de sortie gaz).

Le banc d'essais est mis en chauffe. Les régulations de chauffe sont réglées ainsi :

- Réchauffeur : température très inférieure au point de bulle du mélange de réactifs (typiquement 100°C) ;
- Pré-évaporateur : température légèrement inférieure au point de bulle du mélange de réactifs (typiquement 110°C) ;
- Evaporateur : température légèrement supérieure au point de rosé du mélange de réactifs (typiquement 125°C) ;
- Surchauffeur : température voulue dans le réacteur (typiquement 240°C) ;
- Préchauffeur gaz : température voulue dans le réacteur (typiquement 240°C) ;
- Réacteur : température voulue dans le réacteur (typiquement 240°C) ;
- Lignes de prélèvement vers le chromatographe : 90°C.

En sortie du réacteur, l'alimentation en eau industrielle est ouverte pour le fonctionnement du condenseur côté caloporteur et la pompe est mise en marche pour la circulation du fluide côté procédé dans l'échangeur à plaques.

Une fois les températures stabilisées, la pompe pour l'alimentation liquide est réglée au débit voulu et mise en marche. Il est nécessaire d'attendre la stabilisation des pressions et températures avant de faire l'acquisition des données en régime stationnaire.

L'acquisition pour la chromatographie en phase gazeuse se fait aussi en régime stationnaire. La ligne de prélèvement est ouverte à l'atmosphère afin d'avoir un balayage permanent et donc d'éviter au possible la stagnation d'eau ou de méthanol. La pression de la ligne est réglée avec le détendeur de façon à ce qu'elle soit de 0,9 bar abs. lors du prélèvement par le chromatographe pour l'analyse. Les

analyses sont démarrées du poste de contrôle et, pour un même essai, trois mesures sont faites afin de tester la répétitivité.

Protocole expérimental pour la mesure des coefficients de transfert thermique :

Seul le réacteur est mis en chauffe. L'azote circule au débit choisi et la pression en sortie de réacteur est réglée (régulation de la pression en sortie du réacteur par le débitmètre de sortie gaz).

En sortie du réacteur, l'alimentation en eau industrielle est ouverte pour le fonctionnement du condenseur côté caloporteur et la pompe est mise en marche pour la circulation du fluide côté procédé dans l'échangeur à plaques.

Il est nécessaire d'attendre la stabilisation des pressions et températures avant de faire l'acquisition des données en régime stationnaire.

2.1.2. Dispositif expérimental pour l'étude hydrodynamique

Le dispositif expérimental pour l'étude hydrodynamique est utilisé pour les mesures des pertes de charge et de DTS.

Protocole expérimental pour la mesure des pertes de charge :

La mesure des pertes de charge se fait en régime stationnaire avec le capteur de pression différentiel adapté.

La circulation d'azote est mise en marche. La pression en sortie du réacteur est réglée avec une vanne pointeau de façon à ce qu'elle soit égale à la pression en sortie de réacteur lors des essais sur ECOMUL. Le débit d'azote est compris entre 0,5 et 18 NL.min⁻¹.

Protocole expérimental pour la mesure de DTS :

Pour effectuer une mesure de DTS, différentes conditions sont nécessaires :

- L'écoulement est en régime permanent ;
- L'écoulement est « déterministe » (pas de processus aléatoires macroscopiques), la turbulence sera perçue comme quasi-déterministe à l'échelle de l'expérimentateur ;
- L'écoulement se fait uniquement par convection forcée, on impose donc une vitesse au fluide ;
- Le fluide est incompressible (nombre de Mach < 0.3) ;

Le gaz vecteur utilisé est l'azote et le traceur, l'hélium qui est détectable avec un capteur TCD (différence de conductivité thermique).

Le chromatographe est mis en marche et la méthode correspondant à la mesure de DTS est chargée. Cette méthode fixe la température des TCD à 50°C.

La circulation d'azote est mise en marche. La pression en sortie du réacteur est réglée avec une vanne pointeau de façon à ce qu'elle soit égale à la pression en sortie de réacteur lors des essais sur ECOMUL. Le débit d'azote est compris entre 0,5 et 18 NL.min⁻¹.

Les débits d'azote dans les voies de références et les voies de mesures des TCD sont mesurés par un débitmètre à bulle de savon. Les débits sont réglés entre 15 et 20 mL.min⁻¹ et de façon à ce qu'ils soient égaux dans les quatre voies. Le réglage se fait à l'aide de vannes pointeaux pour les voies de mesure et de vannes intégrées au chromatographe pour les voies de référence.

Les détecteurs sont ensuite mis en marche et leur ligne de base est réglée de façon à ce qu'ils donnent le même signal.

La pression d'hélium est réglée en visualisant les signaux obtenus par chaque détecteur. L'injection ne doit pas perturber l'écoulement et le signal obtenu par chaque détecteur doit avoir une amplitude suffisante.

Une fois ces réglages terminés, on peut procéder à la mesure. L'enregistrement des signaux commence avec la circulation en azote seule afin d'avoir une ligne de base. Puis la vanne d'injection est ouverte et refermée pour avoir une injection échelon. L'enregistrement du signal est stoppé une fois que les signaux sont revenus à leur ligne de base. L'acquisition se fait à une fréquence de 8,33 Hz soit une mesure toutes les 0,12 s.

2.2. Procédures de calcul pour l'exploitation des mesures

Pour tous les calculs présentés ci après, l'hypothèse des gaz parfaits est admise.

2.2.1. Banc d'essais ECOMUL

Le banc d'essais permet d'obtenir :

- les concentrations totales de gaz entrant et sortant du réacteur avec les mesures de température de gaz issues des thermocouples et de pression de gaz issues des capteurs de pression ;
- la composition du fluide et donc la conversion en méthanol le long du réacteur et en sortie par chromatographie en phase gazeuse ;
- la conversion en méthanol par la mesure des débits liquide et gaz entrant et du débit de gaz sortant ;
- le coefficient d'échange par la mesure des températures de paroi et de canal dans le réacteur.

2.2.1.1. Calcul des concentrations et flux molaires

Les capteurs de pression et thermocouples associés présents en entrée et sortie du réacteur permettent de calculer les concentrations totales de gaz (en mol.m⁻³) :

$$C_{gaz_e} = \frac{(p_e + 1,01325) 10^5}{R(T_e + 273,15)} \text{ et } C_{gaz_s} = \frac{(p_s + 1,01325) 10^5}{R(T_s + 273,15)} \quad (3.1)$$

avec p_e et p_s les pressions mesurées en bar relatif et T_e et T_s les températures mesurées en °C.

Le débitmètre en entrée du gaz vecteur permet de déduire le flux molaire en azote (en mol.s⁻¹) :

$$F_{N_2} = \frac{Q_{N_2e} \rho_{N_2}}{(10^3 M_{N_2}) 60} \quad (3.2)$$

avec Q_{N_2e} le débit d'azote mesuré en NL.min⁻¹ et ρ_{N_2} la masse volumique de l'azote dans les conditions normales de température et pression.

Le débitmètre en entrée liquide permet de calculer le flux molaire de liquide (en mol.s⁻¹) :

$$F_{liquide} = \frac{q_{m\ liquide}}{(10^3 M_{liquide}) 3600} \quad (3.3)$$

avec $q_{m\ liquide}$ le débit liquide mesuré en g.h⁻¹.

On peut donc en déduire les flux molaires d'eau et de méthanol :

$$F_{CH_3OH\ e} = 0,4 F_{liquide} \text{ et } F_{H_2O\ e} = 0,4 F_{liquide} \quad (3.4)$$

Les flux molaires et la concentration totale du gaz entrant sont utilisés pour le calcul de la concentration en méthanol entrant (mol.m⁻³) :

$$C_{CH_3OH\ e} = C_{gaz\ e} \frac{F_{CH_3OH\ e}}{F_{liquide} + F_{N_2}} \quad (3.5)$$

Les mesures par chromatographie en phase gazeuse permettent de calculer la concentration de chaque constituant i en sortie de réacteur (mol.m⁻³) :

$$C_{is} = C_{i\ \mu GC} \frac{(p_s + 1,01325) 10^5}{(p_{\mu GC} + 1,01325) 10^5 p_{\mu GC}} \frac{(T_{\mu GC} + 273,15)}{(T_s + 273,15)} \quad (3.6)$$

avec : p_s la pression en sortie du réacteur (bar rel.)

T_s la température en sortie du réacteur (°C)

$p_{\mu GC}$ la pression de la ligne de prélèvement vers le chromatographe (0,9 bar rel.)

$T_{\mu GC}$ la température de l'injecteur du chromatographe (110°C)

2.2.1.2. Calcul de la conversion en méthanol

La conversion en méthanol peut être calculée de deux façons :

- en utilisant les mesures faites par chromatographie en phase gazeuse ;
- en utilisant les mesures faites par les débitmètres.

Utilisation des mesures par chromatographie en phase gazeuse :

Les mesures par chromatographie en phase gazeuse permettent de connaître la composition du gaz à la sortie du réacteur et donc de déduire la conversion en méthanol X . La concentration en hydrogène en

sortie du réacteur s'exprime de la manière suivante en fonction de la concentration en méthanol en entrée du réacteur et de la conversion en méthanol :

$$C_{H_2s} = C_{CH_3OH_e} \frac{3X}{\beta(1+\alpha X)} \quad (3.7)$$

avec : le facteur d'expansion physique :

$$\beta = \frac{(p_e + 1,01325) 10^5 (T_s + 273,15)}{(p_s + 1,01325) 10^5 (T_e + 273,15)} \quad (3.8)$$

avec : p_s la pression en sortie du réacteur (bar rel.)

T_s la température en sortie du réacteur (°C)

le facteur d'expansion chimique (avec I le rapport d'inerte) :

$$\alpha = \frac{\Delta \nu}{1+I} = \frac{2}{1+1,5 + \frac{F_{N_2}}{F_{CH_3OH}}} \quad (3.9)$$

La conversion est donc calculée de la manière suivante :

$$X = C_{H_2s} \frac{\beta}{3C_{CH_3OH_e} - \beta\alpha C_{H_2s}} \quad (3.10)$$

Utilisation des mesures des débitmètres :

Les mesures du débit liquide entrant, du débit de gaz vecteur entrant et du débit de gaz sortant permettent de calculer la conversion en méthanol en sortie du réacteur.

Les hypothèses de calcul sont les suivantes :

- la réaction considérée est la réaction 2.8 du chapitre 2 donc la production de monoxyde de carbone est négligée ;
- le débit gazeux mesuré en sortie correspond au débit des gaz incondensables.

En sortie, le gaz est donc composé d'azote, d'hydrogène et de dioxyde de carbone.

La conversion en méthanol X est déduite par itération de façon à ce que le débit de gaz mesuré en sortie soit égal au débit de gaz calculé avec la conversion en méthanol.

Les flux molaires en hydrogène et dioxyde de carbone à la sortie du réacteur en fonction de la conversion en méthanol sont (mol.s^{-1}) :

$$F_{H_2s} = 3 F_{CH_3OH_e} X \quad (3.11)$$

$$F_{CO_2s} = F_{CH_3OH_e} X \quad (3.12)$$

Le débit volumique total dans les conditions normales de température et de pression en sortie (sans les condensable) se calcule de la manière suivante (NL.min^{-1}) :

$$Q = Q_{N_2e} + \frac{F_{CO_2} M_{CO_2}}{\rho_{CO_2}} + \frac{F_{H_2} M_{H_2}}{\rho_{H_2}} = Q_{N_2e} + \frac{F_{CH_3OH} X M_{CO_2}}{\rho_{CO_2}} + \frac{3 F_{CH_3OH} X M_{H_2}}{\rho_{H_2}} \quad (3.13)$$

avec les masses volumiques dans les conditions normales de température et de pression.

Ainsi, la comparaison de ce débit calculé avec le débit mesuré permet le calcul de la conversion en méthanol par itération.

2.2.1.3. Mesure des coefficients de transfert thermique

L'instrumentation en thermocouples de paroi et de canal du réacteur permet de faire une mesure du coefficient de transfert thermique pour chaque structure et donc de vérifier la validité des corrélations vues au chapitre 1.

Le débitmètre en entrée du gaz vecteur permet de déduire le débit massique en azote (en kg.s⁻¹) :

$$q_m = \frac{Q_{N_2e} \rho_{N_2} 10^{-3}}{60} \quad (3.14)$$

avec Q_{N_2e} le débit d'azote mesuré en NL.min⁻¹ et ρ_{N_2} la masse volumique de l'azote dans les conditions normales de température et pression.

La puissance apportée au système s'exprime de la manière suivante (en W) :

$$\dot{Q} = q_m c_p (T_s - T_e) \quad (3.15)$$

avec la capacité calorifique massique c_p calculée à la pression d'entrée du réacteur et à la température moyenne $(T_s - T_e)$.

Le coefficient de transfert de chaleur global U rapporté à la surface d'échange S_{ec} est alors déterminé comme suit (en W.m⁻².K⁻¹) (la surface d'échange prise en compte dépend des structures et correspond à celle spécifiée au chapitre 1) :

$$U = \frac{\dot{Q}}{S_{ec} \Delta T_{ml}} \quad (3.16)$$

avec la moyenne logarithmique des températures :

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_e - \Delta T_s}{\ln \left(\frac{\Delta T_e}{\Delta T_s} \right)} \quad (3.17)$$

avec $\Delta T = T_{paroi} - T_{canal}$

Le coefficient de transfert de chaleur est donc calculé (en W.m⁻².K⁻¹) :

$$\alpha = \frac{1}{\frac{1}{U} - \frac{e_{paroi}}{\lambda_{paroi}}} \quad (3.18)$$

avec e_{paroi} l'épaisseur de paroi entre le thermocouple et le canal où circule le fluide ($2,5.10^{-3}\text{m}$) et λ_{paroi} la conductivité thermique de la paroi ($16 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

La comparaison des points expérimentaux se fait en traçant les courbes du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds dont les définitions sont données au chapitre 1. Les propriétés physiques de l'azote sont déterminées pour chaque cas à la température moyenne $(T_s - T_e)$ et à la pression d'entrée du réacteur.

Pour comparer les différentes structures entre elles, le coefficient de transfert thermique est rapporté à la compacité (S_{ec}/V) . Le calcul du terme $U S_{ec}$ se fait directement de la manière suivante :

$$U S_{ec} = \frac{\dot{Q}}{\Delta T_{ml}} \quad (3.19)$$

2.2.2. Dispositif expérimental pour l'étude hydrodynamique

Ce dispositif expérimental permet d'obtenir pour chaque structure étudiée :

- les pertes de charge ;
- la distribution du temps de séjour.

2.2.2.1. Calcul des pertes de charge

Les pertes de charge et le débit de gaz circulant s'obtiennent directement par la lecture des afficheurs pour chaque appareil de mesure.

2.2.2.2. Exploitation de la mesure de DTS

La mesure de DTS permet de déduire :

- le temps de séjour moyen avec le moment d'ordre 1 ;
- le nombre de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) en série (la distribution $E(t)$ s'exprime en fonction du nombre J de RPAC).

En principe le temps de séjour moyen \bar{t}_s est égal au temps de passage τ cependant des anomalies liées à l'écoulement conduisent parfois à des valeurs différentes.

Avant d'effectuer ces calculs, il est nécessaire de traiter les signaux en entrée et sortie du réacteur. Les signaux obtenus sont directement proportionnels à la concentration en hélium (traceur), ils ne sont donc pas convertis en concentration.

La première étape est la normalisation des signaux :

$$\int_0^{\infty} x(t)dt = 1 \text{ et } \int_0^{\infty} y(t)dt = 1 \quad (3.20)$$

avec x le signal d'entrée normé et y le signal de sortie normé.

Ensuite, le moment d'ordre 1 est calculé afin de le comparer au temps de passage :

$$\bar{t}_s = \mu_1 = \int_0^{\infty} t E(t)dt \text{ et } \tau = \frac{V_R}{Q} \quad (3.21)$$

Enfin, les signaux sont traités par un programme sous Matlab. Le principe du traitement est le suivant :

- calcul, dans le domaine de fourrier, de la fonction de distribution des temps de séjour pour un modèle de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) en série avec J le nombre de RPAC et \bar{t}_s le temps de séjour (moment d'ordre 1) :

$$E(s) = \left(1 + \frac{s \bar{t}_s}{J} \right)^{-J} \quad (3.22)$$

- convolution du signal d'entrée et de la DTS modélisée ;
- comparaison du signal de sortie modélisé avec le signal de sortie mesuré pour déterminer le nombre de RPAC.

3. Dépôt catalytique

Cette partie présente trois méthodes de dépôt issues de la littérature, testées afin de choisir la plus adaptée pour les tests systématiques des différents inserts.

L'objectif de cette étude est de dimensionner le réacteur avec un poids de catalyseur moyen pour mettre en place une grille d'essais.

Enfin, une étude cinétique est faite sur le catalyseur choisi afin d'évaluer les limitations au transfert de masse et de chaleur.

3.1. Protocole expérimental

Le revêtement catalytique est fait par le **Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC)** à Lyon et seuls sont présentés les principes des différentes méthodes d'enduction. Le catalyseur n'est pas déposé sur les surfaces du dessus et du dessous des ailettes de manière à ne pas créer une résistance thermique au niveau du contact avec les parois du réacteur (figure ci-dessous).

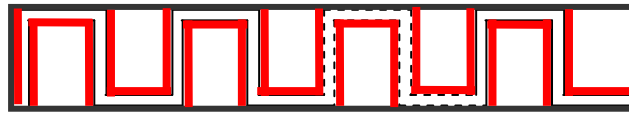


Figure 3.15 : Schéma des ailettes enduites de catalyseur (le dépôt catalytique est en rouge)

Le catalyseur est composé de cuivre et de zinc avec une base neutre d'alumine et est déposé sur l'insert **Ailette 2** d'une longueur de 25 cm.

Les conditions nominales de fonctionnement sur le banc d'essais ECOMUL sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Température (°C)	280
Pression en sortie du réacteur (bar rel.)	2
Rapport molaire eau / méthanol	1,5
Débit d'alimentation liquide entrant (g.h ⁻¹)	15 – 1100
Débit d'alimentation en azote (NL.min ⁻¹)	5

Tableau 3.10 : Conditions nominales de fonctionnement du banc d'essais ECOMUL pour le test des différents revêtements catalytiques

Les débits de l'alimentation liquide pour le test des différentes structures sont adaptés en fonction de l'activité de chaque catalyseur.

Pour chacun des cas, l'évolution de la conversion en fonction de la concentration en méthanol est étudiée aux conditions nominales de fonctionnement. La conversion en méthanol est obtenue par l'exploitation des mesures faites par les débitmètres et non par les analyses de chromatographie en

phase gazeuse puisque ces tests servent aussi à finir de mettre en place le protocole d'utilisation du chromatographe.

Des mesures à pression et températures différentes sont aussi effectuées afin d'analyser leur influence.

3.2. Méthode utilisée par Rodrigues *et al.* (2005)

Cette méthode de dépôt consiste à :

- préparer une solution de nitrate de cuivre, de zinc et d'alumine ;
- puis, faire une imprégnation de l'insert par co-précipitation en ajoutant une solution de carbonate de potassium.

La masse total du dépôt obtenue est de 2,00 g et le catalyseur sera nommé par la suite **cat1**.

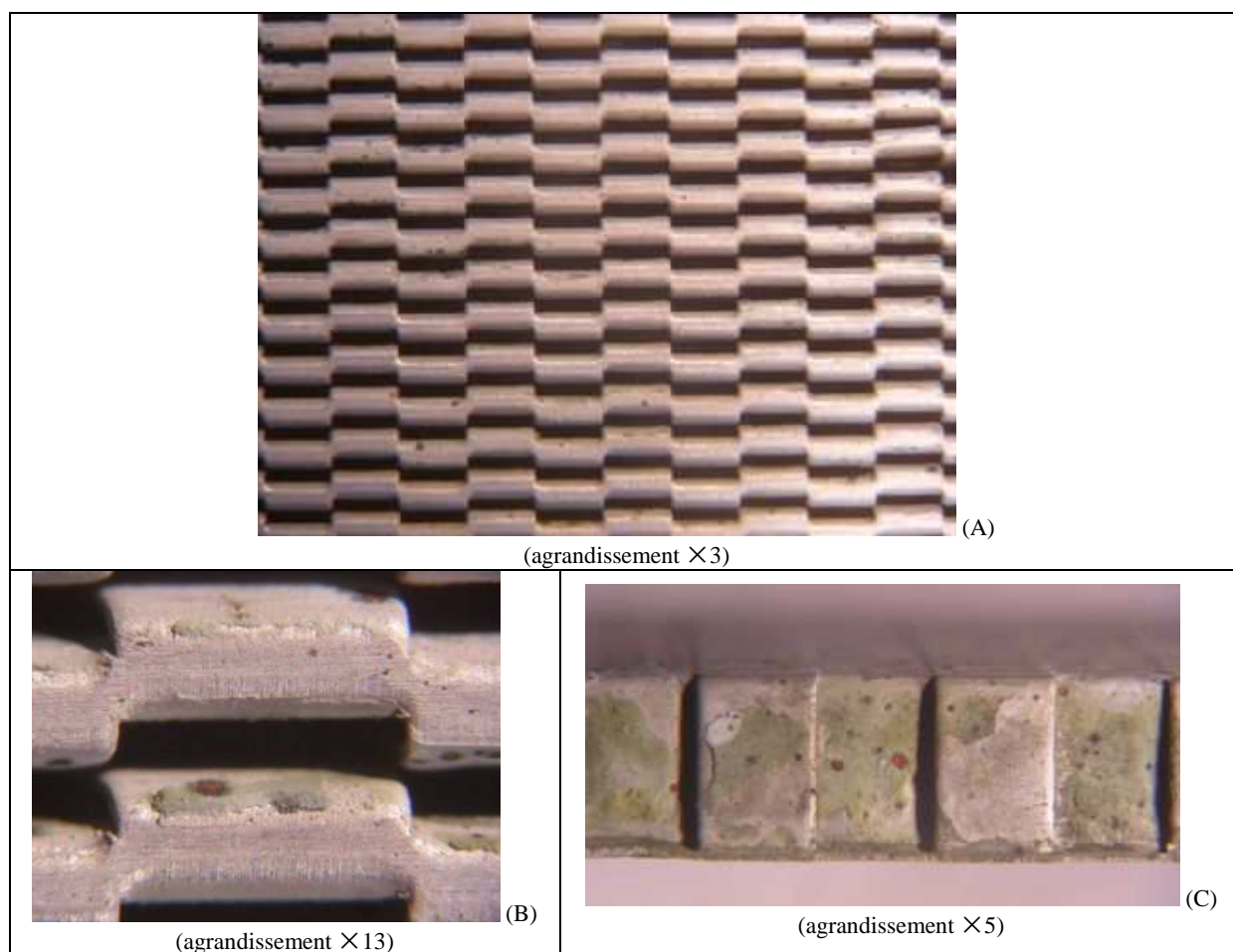


Figure 3.16 : Photographies de la structure Ailette 2 enduite du catalyseur cat1 : (A) vue de dessus ; (B) agrandissement de la vue de dessus ; (C) vue de côté

Les photographies ci-dessus montrent que le dépôt catalytique est homogène dans l'ensemble. Cependant, quelques tâches se distinguent : les points noirs sont des amas de zinc et les points oranges des amas de cuivre.

Les conversions en méthanol obtenues avec ce catalyseur sont tout à fait acceptables et comme le montre la figure suivante, à température donnée, une augmentation de la pression augmente la conversion en méthanol pour un même débit molaire de méthanol entrant.

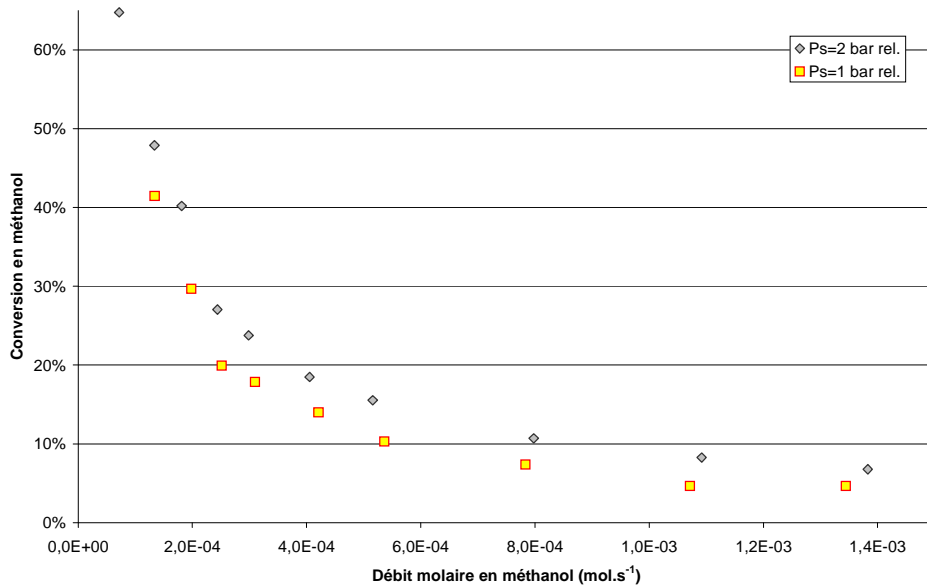


Figure 3.17 : Conversion en méthanol en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour le catalyseur cat1 ($T=280^{\circ}\text{C}$, $p_s=1$ et 2 bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹)

De plus, à pression fixée, pour un même débit molaire de méthanol entrant, une augmentation de la température augmente la conversion en méthanol comme le montre le graphique suivant.

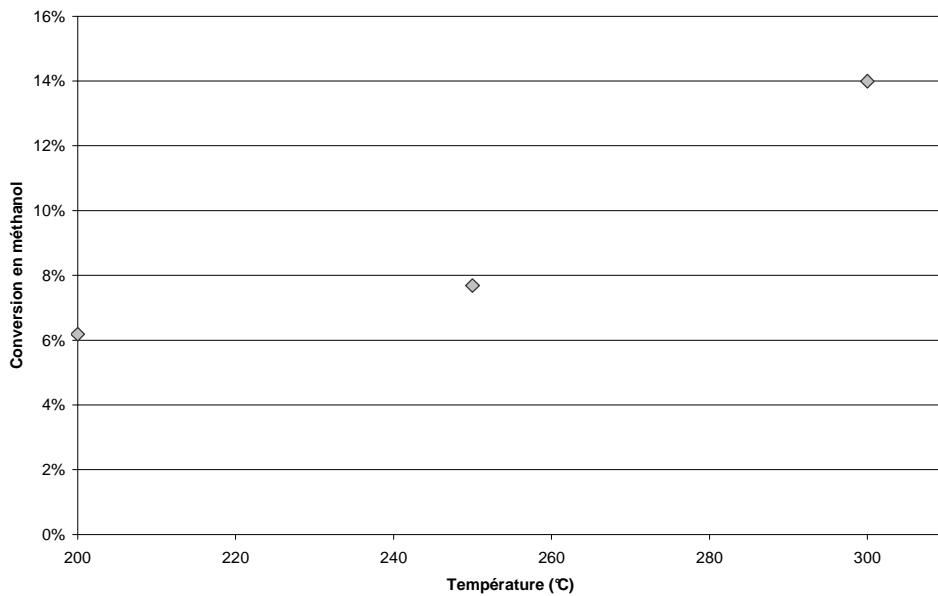


Figure 3.18 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour le catalyseur cat1 ($p_s=2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}}=2,4 \cdot 10^{-4}$ mol.s⁻¹ et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹)

Par contre, lors des essais, l'activité du catalyseur a diminué très fortement. Les essais à 2 bars rel. avec un flux molaire de méthanol entrant de $2,4 \cdot 10^{-4}$ mol.s⁻¹ sont à comparer. En effet, l'essai fait le

premier jour à 280°C donne une conversion en méthanol de 27% alors que l'essai fait le troisième jour à 300°C donne une conversion de 18%. La baisse d'activité du catalyseur peut être estimée à 66% en trois jours.

3.3. Méthode utilisée par Reuse *et al.* (2004)

Cette méthode de dépôt consiste à :

- broyer finement le catalyseur commercial à base de cuivre et zinc (G-66 MR, Südchemie) pour obtenir une suspension ;
- puis, enduire la structure avec cette suspension.

La masse total du dépôt obtenue est de 1,81 g et le catalyseur sera nommé par la suite **cat2**.

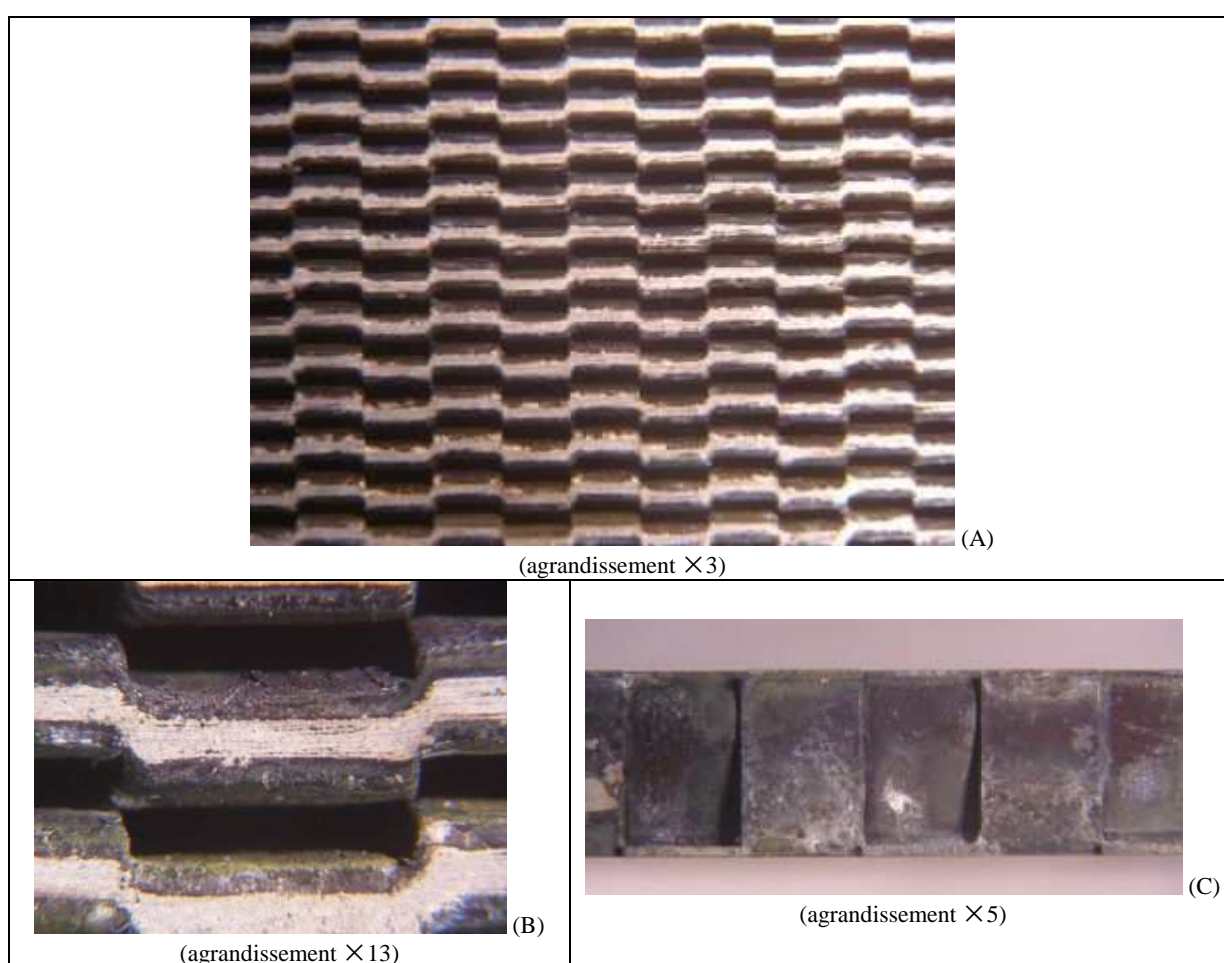


Figure 3.19 : Photographies de la structure Ailette2 enduite du catalyseur cat2 : (A) vue de dessus ; (B) agrandissement de la vue de dessus ; (C) vue de côté

Les photographies ci-dessus montrent que le dépôt catalytique est réparti de façon homogène sur toute la structure.

L'activité de ce catalyseur permet d'atteindre une conversion en méthanol de 100% lorsque la pression en sortie du réacteur est de 2 bars rel. La figure suivante montre qu'à température fixée, une

augmentation de la pression augmente la conversion en méthanol pour un flux molaire en méthanol entrant donné.

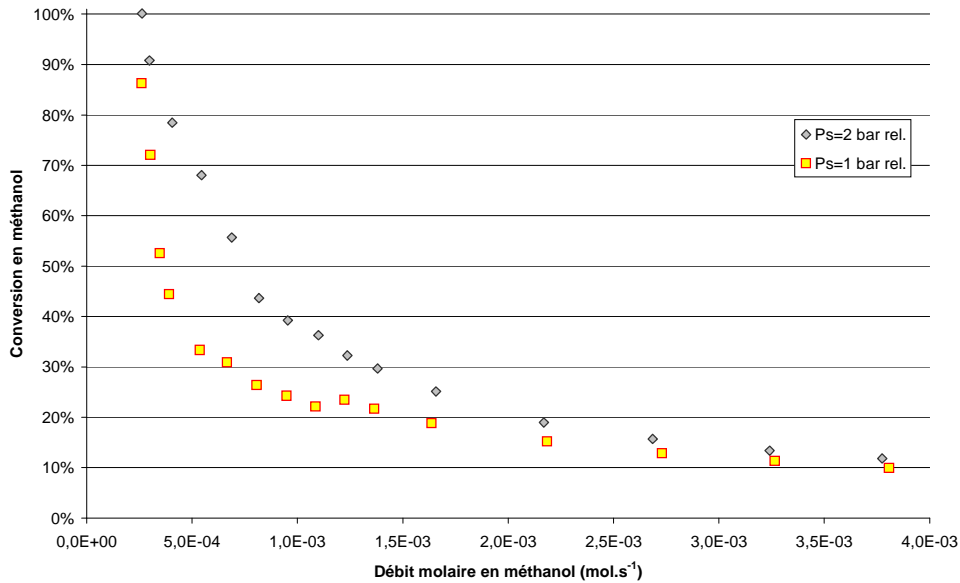


Figure 3.20 : Conversion en méthanol en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour le catalyseur cat2 ($T=280^{\circ}\text{C}$, $p_s=1$ et 2 bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹)

De plus, la figure suivante montre que, à pression fixée, pour un même débit molaire de méthanol entrant, une augmentation de la température augmente la conversion en méthanol.

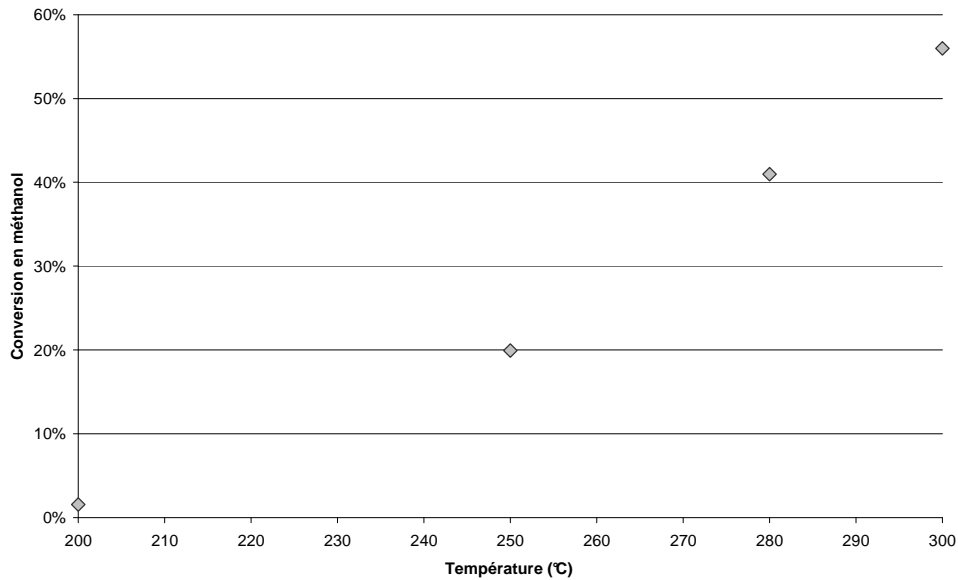


Figure 3.21 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour le catalyseur cat2 ($p_s=2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}}=5,3.10^{-4}$ mol.s⁻¹ et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹)

Par contre, les essais faits à 2 bars rel. et 280°C avec un flux molaire de méthanol entrant de $5,3.10^{-4}$ mol.s⁻¹ montrent que l'activité du catalyseur diminue. En effet, le premier jour (test sur l'évolution de la conversion en fonction du débit molaire en méthanol) la conversion en méthanol est de 68% alors

que l'essai fait le troisième jour (test en température) donne une conversion de 41%. La baisse d'activité du catalyseur peut être estimée à 60% en trois jours.

3.4. Méthode utilisée par Catillon *et al.* (2004)

Cette méthode de dépôt consiste à :

- enduire la structure d'alumine ;
- puis, déposer la phase active de cuivre et de zinc par une méthode de déposition - précipitation avec de l'urée.

La masse total du dépôt obtenue est de 3,15 g et le catalyseur sera nommé par la suite **cat3**.

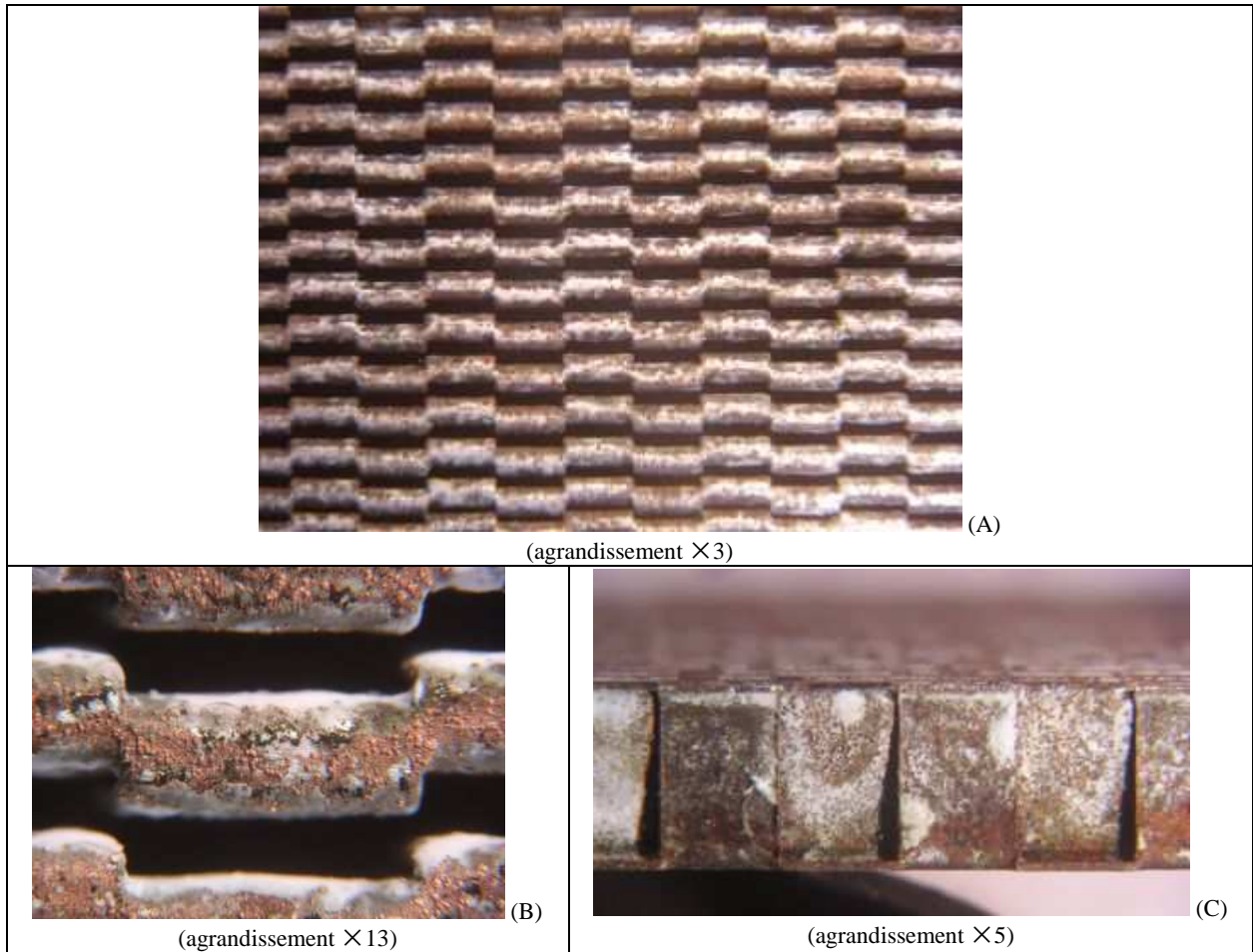


Figure 3.22 : Photographies de la structure Ailette2 enduite du catalyseur cat3 : (A) vue de dessus ; (B) agrandissement de la vue de dessus ; (C) vue de côté

Les photographies ci-dessus montrent que le dépôt catalytique n'est pas homogène. En effet, les amas de cuivre se distinguent très bien.

La figure suivante montre qu'aux conditions nominales de fonctionnement les conversions en méthanol obtenues avec ce catalyseur sont tout à fait acceptables.

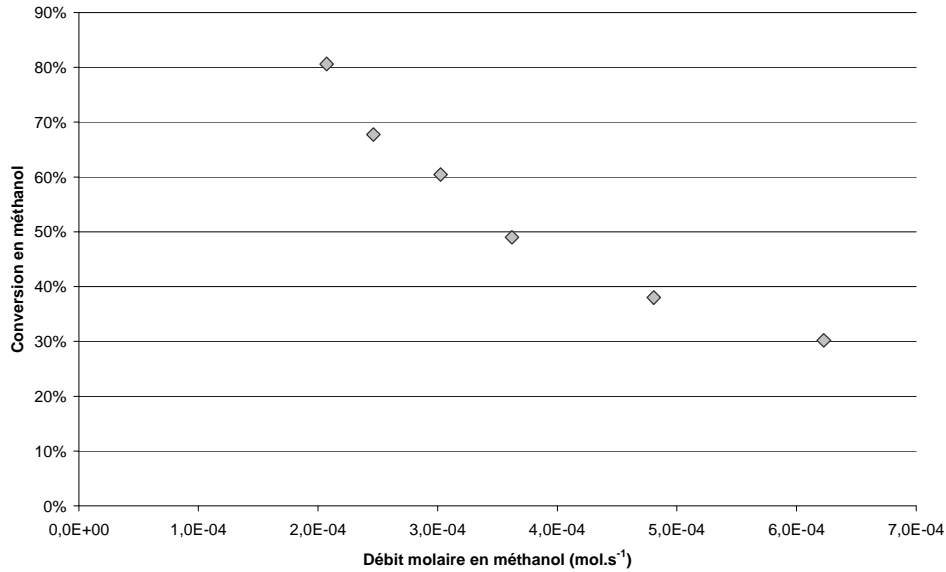


Figure 3.23 : Conversion en méthanol en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour le catalyseur cat3 ($T=280^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹)

Par contre, il n'a pas été possible de faire plus d'essais à cause de la forte diminution de l'activité du catalyseur. En effet, l'activité du catalyseur a diminué de 60% après une journée d'utilisation (la désactivation se fait principalement au cours de la nuit et non pendant les mesures). De plus, une régénération sous hydrogène dilué dans l'azote (10% H₂) et à 500°C n'a pas permis de retrouver une activité suffisante.

3.5. Comparaison des catalyseurs

Les photographies de chaque dépôt catalytique ont montré que les catalyseurs cat1 et cat2 sont homogènes alors que le catalyseur cat3 ne l'est pas du tout.

Pour comparer les différents catalyseurs, le temps de passage modifié (en kg.s.mol⁻¹) est utilisé. Le ratio de la masse de catalyseur sur le flux molaire en méthanol entrant permet de s'affranchir de la masse du catalyseur. De plus, la comparaison entre les différentes structures est possible car les essais ont été faits lors du premier jour d'utilisation du catalyseur.

La figure suivante montre que le catalyseur cat2 a l'activité la plus forte. Le catalyseur cat3 a une activité inférieure à celle de cat2 et le catalyseur cat1 a l'activité la plus faible. Cette différence d'activité entre les catalyseurs est importante. En effet, pour une température de 280°C, une pression en sortie du réacteur de 2 bar rel., et un temps de passage modifié de 5 kg.s.mol⁻¹, la conversion en méthanol est d'environ 85% pour cat2, 30% pour cat3 et 20% pour cat1.

Les catalyseurs cat1 et cat2 présentent la même sensibilité à la pression : pour une même température et à un temps de passage modifié donné, une augmentation de la pression augmente la conversion en méthanol.

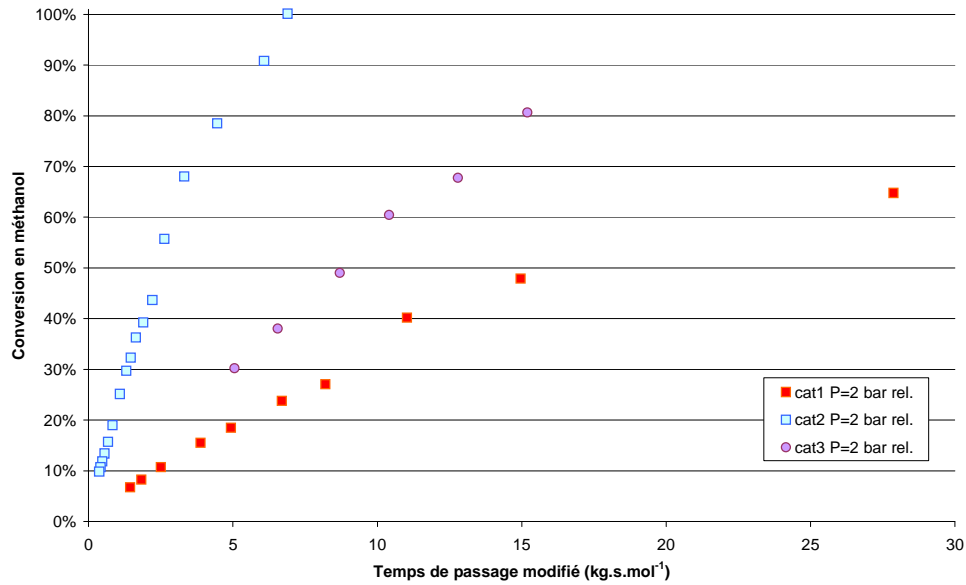


Figure 3.24 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les trois catalyseurs ($T=280^{\circ}\text{C}$, $p_s=1$ et 2 bar rel. et $Q_{N_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$)

De plus, les résultats sur les catalyseurs cat1 et cat2 ont montré que pour une même pression et un même débit de méthanol entrant, une augmentation de température augmente la conversion en méthanol.

Au vu des photographies et des essais, le catalyseur **cat2** est le plus intéressant. Cependant, sa baisse d'activité lors des essais est trop rapide, des tests en lit fixe sont donc effectués afin de trouver une solution pour la limiter.

3.6. Tests en lit fixe sur ECOMUL

Le but de ces tests en lit fixe est :

- La détermination des conditions expérimentales les plus appropriées pour l'étude des échangeurs-réacteurs ;
- La définition du point nominal de fonctionnement pour le test systématique des structures ;
- La détermination d'une cinétique de réaction pour les calculs de limitation aux transferts de masse et de chaleur.

3.6.1. Détermination des conditions expérimentales

L'activité du catalyseur est le rapport du taux de conversion en méthanol après un certain temps d'utilisation au taux de conversion lorsque le catalyseur est « neuf » dans les mêmes conditions expérimentale :

$$a = \frac{X_{T,P,Débits} \Big|_t}{X_{T,P,Débits} \Big|_{t=0}} \quad (3.23)$$

Lors des essais avec cat2, la conversion en méthanol a fortement baissé comme le montre la figure suivante.

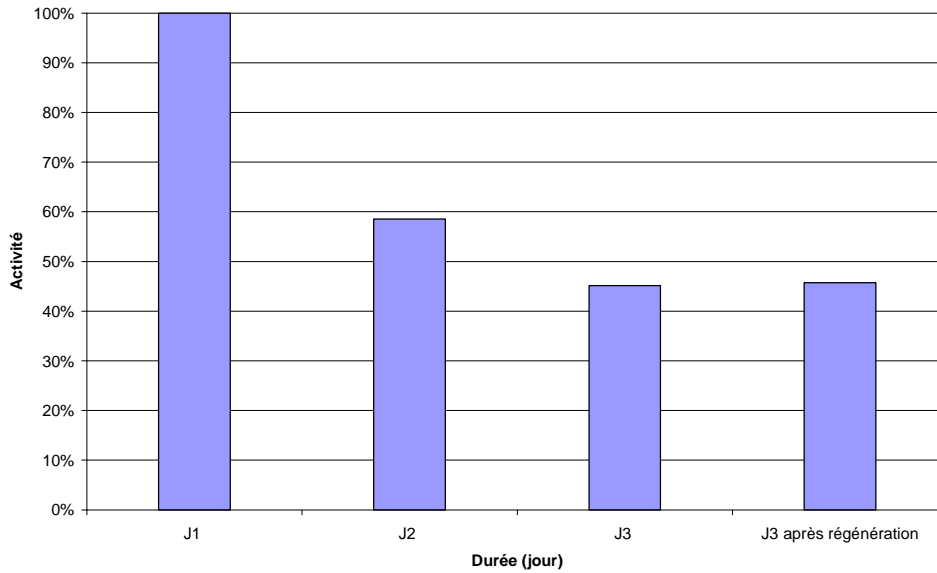


Figure 3.25 : Evolution de l'activité du catalyseur cat2 en fonction de sa durée d'utilisation ($T=280^{\circ}\text{C}$, $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $F_{\text{méthanol}}=2,6.10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$)

Cette baisse rapide de l'activité du catalyseur ne permet pas de faire des essais sur une période supérieure à une journée et les essais avec les différents inserts deviennent difficilement comparables. Il est donc nécessaire de trouver une solution pour ralentir la diminution de l'activité du catalyseur puisque la régénération du catalyseur n'a pas été concluante comme l'illustre le graphique ci-dessus.

Deux causes principales expliquent la diminution de l'activité du catalyseur :

- La température des essais est trop élevée. En effet, d'après Thurgood et al. (2003), la vitesse de désactivation du catalyseur augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température : le temps de demi-vie est de 24h à 280°C alors qu'il est de deux semaines à 240°C et qu'aucune désactivation n'est visible à 200°C .
- Le fait de laisser le réacteur en chauffe à 280°C la nuit, sans circulation d'azote diminue l'activité du catalyseur. En effet, la désactivation du catalyseur de type thermique correspond à une croissance des particules métalliques provoquant une diminution de la surface spécifique. Ce phénomène débute à partir de la température de Tammann et augmente avec la température selon la loi d'Arrhenius. La température de Tammann est le tiers de la température de fusion en Kelvin du constituant considéré soit 180°C pour le cuivre (température de fusion du cuivre : 1083°C).

La série d'essai faite en lit fixe (1,81g de catalyseur G-66 MR dilué dans du carbure de silicium, hauteur=25 cm) présentée à la figure suivante montre que la baisse d'activité est limitée :

- En faisant les essais à 240°C ;
- En chauffant la nuit le réacteur à 180°C avec une circulation d'azote.

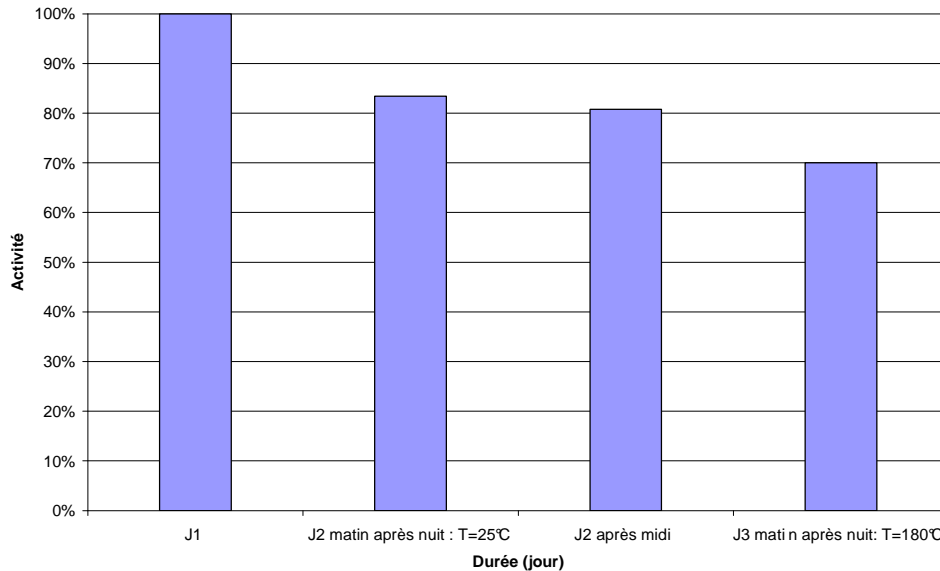


Figure 3.26 : Evolution de l'activité du catalyseur en lit fixe en fonction de sa durée d'utilisation ($T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $F_{\text{méthanol}}=2,6.10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$)

Durant une journée d'essai (J2), l'activité du catalyseur baisse de seulement 3 %.

Durant la nuit, la baisse d'activité du catalyseur n'est pas accentuée par le chauffage du réacteur à 180°C. En effet, cette baisse est de 15% lorsque le réacteur n'est pas chauffé et de 11% lorsqu'il est chauffé à 180°C.

On retient donc le protocole d'essai suivant pour limiter la baisse de l'activité du catalyseur :

- les essais sont effectués à une température de réacteur de 240°C ;
- en fin de journée, toutes les lignes sont purgées ;
- la nuit, la température du réacteur est baissée à 180°C tout en maintenant un balayage à l'azote.

3.6.2. Définition du point nominal de fonctionnement

Les conditions suivantes doivent être prises en compte pour la définition du point nominal de fonctionnement :

- Au vu des essais de dépôts catalytiques faits par le LGPC, le poids moyen est d'environ 11 g de catalyseur pour un insert remplissant totalement le réacteur (soit pour 1 m de long) ;

- Le fonctionnement du banc d'essais ECOMUL en régime permanent est conditionné par la stabilité de l'étape d'évaporation des réactifs. L'évaporation est stable pour des débits liquides compris entre 40 et 1050 g.h⁻¹ ;
- La conversion en méthanol au point de fonctionnement nominale doit être d'environ 70%.

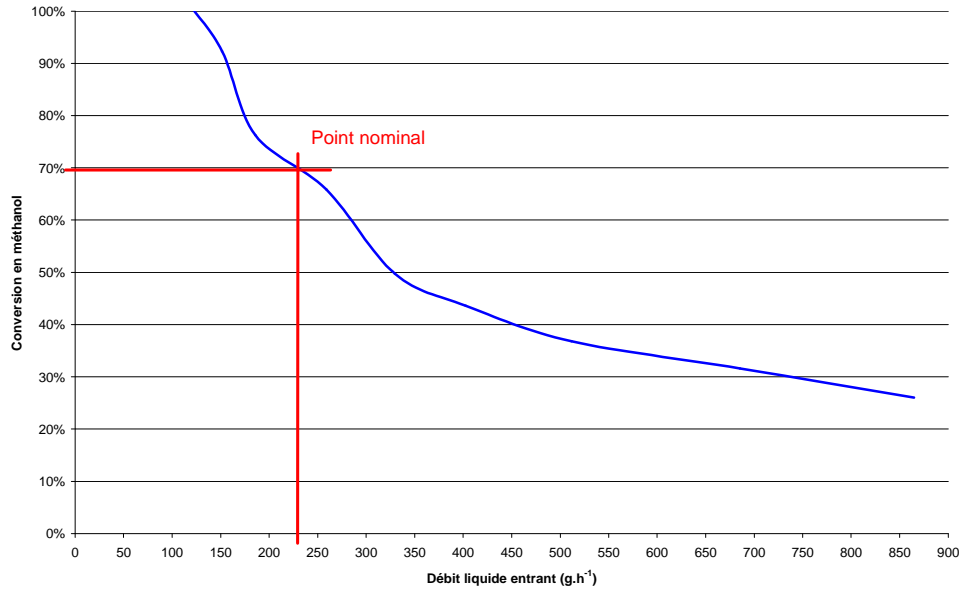


Figure 3.27 : Graphique de dimensionnement pour 11 g de catalyseur G-66 MR de la conversion en méthanol en fonction du débit liquide entrant ($T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s = 2 \text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$)

Le graphique de dimensionnement ci-dessus obtenu avec les essais en lit fixe donne le point de fonctionnement nominal pour un débit de liquide entrant de 230 g.h⁻¹. Les conditions du point nominale de fonctionnement sont résumées dans le tableau suivant :

Température (°C)	240
Pression en sortie du réacteur (bar rel.)	2
Rapport molaire eau / méthanol	1,5
Débit d'alimentation liquide entrant (g.h ⁻¹)	230
Débit d'alimentation en azote (NL.min ⁻¹)	5

Tableau 3.11 : Point nominale de fonctionnement du banc d'essais ECOMUL pour le test systématique des structures

3.6.3. Limitation aux transferts de masse et de chaleur

Afin d'évaluer les limitations aux transferts de masse et de chaleur, les points expérimentaux sont comparés aux expressions cinétiques du chapitre 2 pour déterminer la vitesse de réaction apparente.

Le graphique suivant montre une importante dispersion des différentes lois cinétiques de la littérature. La loi de Jiang *et al.* (1993^b) donne une vitesse de réaction trop élevée par rapport à nos points expérimentaux et n'est donc pas visible sur le graphique. Les lois qui semblent le mieux se représenter

des points expérimentaux sont celles de Jiang *et al.* (1993^a) et Agrell *et al.* (2005) car leur courbure est similaire à celle des points expérimentaux. Ces lois sont des lois empiriques (équations 2.15, 2.16 et 2.17). Les ordres de réaction pour chaque constituant sont les mêmes pour les deux études, seules changent l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentielle de la loi d'Arrhenius.

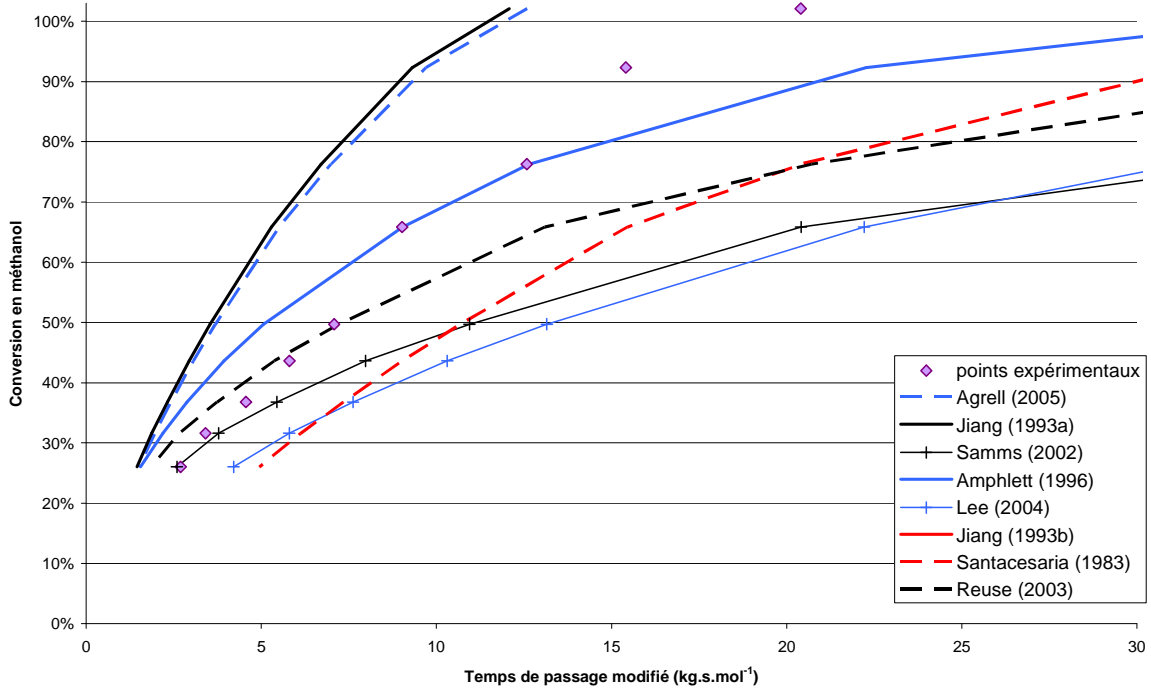


Figure 3.28 : Graphique de la comparaison des points expérimentaux avec les différentes lois cinétiques de la littérature ($T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2\text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5\text{ NL.min}^{-1}$)

Afin d'obtenir une expression de la vitesse de réaction représentative des points expérimentaux, la loi cinétique de Agrell *et al.* (2005) est retenue et le facteur pré-exponentielle est ajusté. Ainsi, comme le montre le graphique suivant, la loi modélise bien les points expérimentaux avec les données ci-dessous :

n_1	0,26
n_2	0,03
n_3	-0,2
$k_0 (\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,09})$	$6 \cdot 10^5$
$E (\text{J.mol}^{-1})$	100900

Tableau 3.12 : Données pour la loi cinétique modélisant les points expérimentaux ($T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2\text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5\text{ NL.min}^{-1}$)

La figure ci-après montre que l'ajustement de la loi cinétique de Agrell *et al.* (2005) permet de bien modéliser les points expérimentaux.

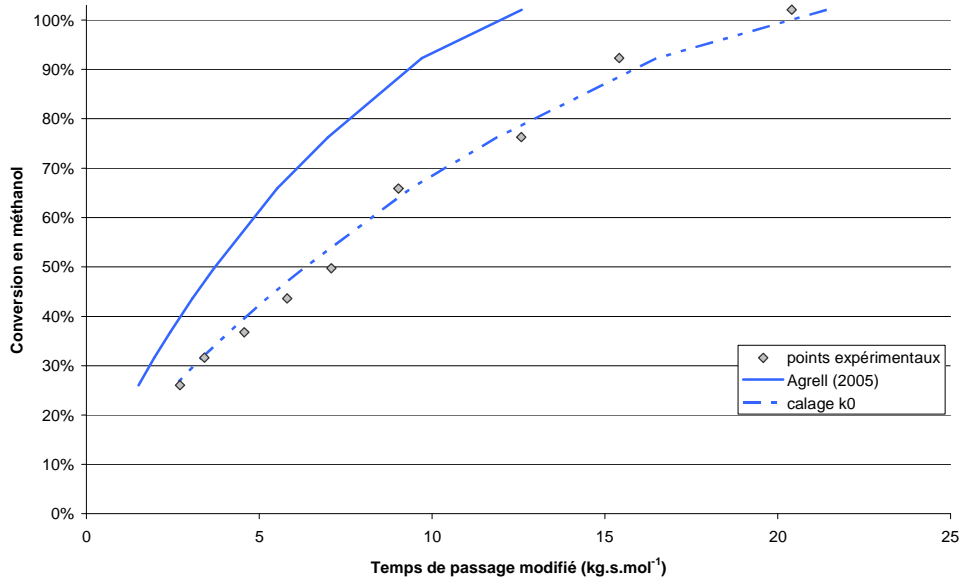


Figure 3.29 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec modèle de Agrell et al. (2005) et ajustement pour modéliser l'activité initiale du catalyseur

La vitesse de réaction apparente en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ est déduite de la loi de vitesse ainsi obtenue :

$$\overline{r_p} = \overline{r_{VR}} \rho_p \quad (3.24)$$

avec ρ_p la masse volumique du catalyseur (1100 kg.m^{-3})

La vitesse de réaction apparente étant connue, il est alors possible d'estimer les limitations aux transferts de masse et de chaleur.

L'estimation se fait pour le lit fixe avec les conditions présentées dans le tableau ci-dessous, en entrée du réacteur et pour le point nominal de fonctionnement.

Température (K)	553
Pression (Pa)	301325
Rapport molaire eau / méthanol	1,5
Débit d'eau et de méthanol (g.h^{-1})	230
Débit d'azote (NL.min^{-1})	5
Débit massique total (kg.s^{-1})	$1,67.10^{-4}$
Diamètre des particules de catalyseur (m)	$3,63.10^{-4}$

Tableau 3.13 : Conditions de calcul pour l'estimation des limitations aux transferts de masse et de chaleur

Le méthanol étant le réactif limitant, les estimations des critères se font pour ce constituant.

Pour estimer les limitations diffusionnelles externes, le facteur de résistance externe est défini à l'équation 1.38 et l'écart maximal de température au niveau de la couche limite externe du catalyseur se trouve à l'équation 1.43.

Toutefois, quelques indications de calcul sont précisées ci-dessous.

Le nombre de Sherwood est déduit des corrélations de transfert externe en lit fixe de Kunii & Levenspiel (1969) :

$$Sh = 2 + 1,8 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (3.25)$$

Le coefficient de transfert de masse est défini par :

$$k_D = \frac{k_D^0}{x_f} \quad (3.26)$$

avec x_f le facteur de film.

Pour calculer le facteur de film, on fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de limitation au transfert de masse externe. Ainsi, la fraction molaire en méthanol à la surface du catalyseur est égale à celle dans l'écoulement du fluide et le facteur de film se calcule de la manière suivante :

$$x_f = 1 - x_{CH_3OH\ ex} \frac{\Delta v}{v_{CH_3OH}} \quad (3.27)$$

Le tableau suivant récapitule les intermédiaires de calcul pour déterminer le facteur de résistance externe :

Nombre de Reynolds	12,38
Diffusivité moléculaire du méthanol ($m^2.s^{-1}$)	$2,2.10^{-5}$
Nombre de Schmidt	0,59
Nombre de Sherwood	7,31
Coefficient de transfert de masse ($m.s^{-1}$)	0,33
Concentration en méthanol ($mol.m^{-3}$)	11,14
Vitesse de réaction apparente ($mol.m^{-3}.s^{-1}$)	4,60
Facteur de résistance externe	$7,6.10^{-5}$

Tableau 3.14 : Calculs pour estimer la limitation au transfert de masse externe

Le facteur de résistance externe est très inférieur à 1 donc, dans la marge de précision des mesures, on peut considérer qu'il n'y a **pas de limitation au transfert de masse externe** et l'hypothèse faite pour le calcul du facteur de film est vérifiée.

Le nombre de Nusselt est déduit de la corrélation de Kunii & Levenspiel (1969) du transfert de chaleur entre le grain de catalyseur et le fluide en lit fixe :

$$Nu = 2 + 1,8 Re^{1/2} Pr^{1/3}$$

Le tableau suivant récapitule les intermédiaires de calcul pour déterminer l'écart maximum de température au niveau de la couche limite externe au catalyseur :

Enthalpie de réaction à 240°C (J.mol ⁻¹)	59969
Nombre de Prandtl	0,85
Nombre de Nusselt	8
Coefficient de transfert thermique (W.m ⁻² .K ⁻¹)	864
Ecart de température maximal (K)	-0,5

Tableau 3.15 : Calculs pour estimer la limitation au transfert de chaleur externe

L'écart de température maximale est de -0,5°C donc, dans la marge de précision des mesures, on peut considérer qu'il n'y a **pas de limitation au transfert externe de chaleur**.

Par contre, la réaction étant endothermique, il est nécessaire de tenir compte des gradients radiaux de température dans le lit fixe. Le critère simple de Marek & Hlavacek (1967) permet d'évaluer s'il y a des gradients radiaux de température :

$$\frac{|\Delta T_{ad}| T_a}{T_{paroi}^2} > 15$$

avec ΔT_{ad} augmentation de température adiabatique (K)

$T_a = \frac{E}{R}$ température d'activation (K)

T_{paroi} température de paroi (K)

$ \Delta T_{ad} $ (K)	260
T_a (K)	1,2.10 ⁴
T_{paroi} (K)	513
$\frac{ \Delta T_{ad} T_a}{T_{paroi}^2}$	12

Tableau 3.16 : Calculs pour estimer le critère de Marek & Hlavacek (1967)

Les résultats présentés dans le tableau précédent montrent que, dans la marge de précision des mesures, la présence d'un gradient radial de température est à craindre dans le lit fixe.

Pour estimer la limitation au transfert de masse interne, le module de Weisz est défini à l'équation 1.52. Le calcul de la diffusivité effective est présenté en annexe A avec l'équation A.38.

La concentration en méthanol à la surface du catalyseur est égale à la concentration dans l'écoulement du fluide puisqu'il n'y a pas de résistance externe au transfert de masse. La concentration en méthanol

ainsi que la vitesse apparente sont donc les mêmes que pour le calcul précédent. Le tableau suivant présente les résultats pour le calcul du module de Weisz.

Diffusivité de Knudsen ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$4,46 \cdot 10^{-5}$
Diffusivité effective ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,47 \cdot 10^{-5}$
Module de Weisz	$1,03 \cdot 10^{-4}$

Tableau 3.17 : Calculs pour estimer la limitation au transfert de masse interne

Le module de Weisz est très inférieur à 1 donc, dans la marge de précision des mesures, on peut considérer qu'il n'y a **pas de limitation au transfert de masse interne**.

Pour l'estimation de la limitation au transfert de chaleur interne, le critère d'Anderson (équation 1.56) est utilisé.

$\frac{ \Delta H_r \bar{r}_p \left(\frac{d_p}{2} \right)^2}{\lambda T_{su}}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
$0,75 \left(\frac{RT_{su}}{E} \right)$	0,034

Tableau 3.18 : Calculs pour estimer la limitation au transfert de chaleur interne

Les résultats présentés dans le tableau précédent montrent que, dans la marge de précision des mesures, il n'y a **pas de résistance au transfert de chaleur interne**.

L'estimation des limitations diffusionnelles externe et interne a montré qu'il n'y a pas de résistance interne ou externe au transfert de masse et de chaleur. Par contre, en raison de l'endothermicité de la réaction, il est à craindre la présence d'un gradient radial de température au sein du lit fixe.

4. Conclusion

Ce chapitre a détaillé les différents dispositifs expérimentaux.

L'échangeur-réacteur conçu pour ce travail de thèse a été utilisé pour tester les géométries suivantes :

- une mousse métallique ;
- des ailettes dont deux décalées pour étudier l'influence du diamètre hydraulique et une droite pour l'influence du décalage des ailettes ;
- un lit fixe qui sert de géométrie de référence.

Le dispositif expérimental pour l'étude hydrodynamique mesure les pertes de charge et la distribution des temps de séjours. Il permet de déduire :

- les pertes de charge engendrées par le réacteur ;
- le temps de séjour ;
- le nombre de RPAC en série qui modélise le mieux l'écoulement dans le réacteur.

Le banc d'essais Echangeur COMPact MULTifonctionnel ECOMUL est conçu pour tester l'échangeur-réacteur en réaction chimique. Il permet de déduire :

- la conversion en méthanol (avec deux méthodes de mesure) ;
- le coefficient de transfert de chaleur.

Ces deux dispositifs sont complémentaires et permettent la caractérisation thermo-hydraulique et le test des performances en réaction chimique des différentes configurations de l'échangeur-réacteur.

Enfin, plusieurs revêtements catalytiques ont été testés dans le but de choisir le catalyseur pour les tests systématiques des différents inserts. La méthode choisie est issue des travaux de Reuse (2003) et se base sur l'utilisation d'un catalyseur commercial. Pour déterminer les conditions optimum d'utilisation, une étude avec ce catalyseur a été réalisée. Ces tests ont en plus permis de modéliser la vitesse de réaction et donc d'estimer les limitations diffusionnelles externe et interne. Dans la configuration en lit fixe, dans la marge de précision des mesures, il n'y a pas de limitation aux transferts interne et externe de masse et de chaleur. Par contre, la réaction étant endothermique, il est à craindre la présence d'un gradient radial de température au sein du lit fixe. Par conséquent, on peut prévoir que l'utilisation d'inserts améliorant le transfert de chaleur par rapport au lit fixe aura un impact en réaction chimique.

Le chapitre suivant présente les résultats obtenus avec les dispositifs expérimentaux présentés dans cette partie, dans le but, notamment, de mesurer l'amélioration des performances en réaction avec l'utilisation d'un échangeur-réacteur par rapport au lit fixe.

CHAPITRE 4. Résultats expérimentaux

Ce chapitre présente et commente les résultats expérimentaux obtenus lors de ce travail de thèse.

Ces résultats caractérisent les différentes configurations de l'échangeur-réacteur :

- d'une part, d'un point de vue thermo-hydraulique avec les pertes de charge, la distribution des temps de séjour et le transfert thermique ;
- d'autre part, sur le plan de la réaction chimique.

Ils permettent aussi d'élaborer des modèles physiques et chimiques représentatifs de chaque configuration d'échangeur-réacteur afin de pouvoir correctement représenter leur comportement. Tout d'abord, les conditions des essais pour les tests systématiques des différentes configurations de l'échangeur-réacteur sont présentées.

Ensuite, les résultats sont détaillés pour chaque type de géométrie. Les résultats de l'insert Ailette1 servent à expliquer avec précision les différents raisonnements nécessaires à l'exploitation des points expérimentaux. Pour les autres inserts, seuls les résultats importants sont donnés dans ce chapitre et les détails se trouvent en annexe E.

Enfin, les caractéristiques thermo-hydrauliques et cinétiques des différentes configurations géométriques de l'échangeur-réacteur sont comparées.

1. Grille d'essais

Pour chaque configuration géométrique d'échangeur-réacteur, les essais suivants sont effectués :

- mesures des pertes de charge,
- mesures de la distribution des temps de séjour (DTS),
- mesures des coefficients de transfert thermique,
- tests en réaction chimique.

Le tableau suivant récapitule les essais pour l'étude thermo-hydraulique du réacteur.

Mesure	Température du réacteur (°C)	Pression en sortie du réacteur (bar rel.)	Débit d'alimentation en azote (NL.min ⁻¹)
Pertes de charge	ambiante	2	de 0,5 à 18 (par pas de 1 NL.min ⁻¹ environ)
DTS	ambiante	2	3, 6, 9, 12 et 17
Transfert thermique	240	2	5, 10, 15 et 20

Tableau 4.1 : Conditions expérimentales pour l'étude thermo-hydraulique systématique des différents inserts

Le test en réaction chimique se fait dans les conditions présentées dans le tableau ci-dessous :

Température (°C)	240
Pression en sortie du réacteur (bar rel.)	2
Rapport molaire eau / méthanol	1,5
Débit d'alimentation en azote (NL.min ⁻¹)	5
Débit nominal de l'alimentation liquide (g.h ⁻¹)	230

Tableau 4.2 : Conditions nominales de fonctionnement du banc d'essais ECOMUL pour le test systématique des différents inserts en réaction chimique

Pour les essais en réaction chimique, deux types de mesures sont effectués :

- en faisant varier le flux molaire de méthanol entrant, afin de mesurer les performances en termes de conversion en méthanol et de sélectivité. Le débit de l'alimentation liquide varie de 170 à 700 g.h⁻¹. Ces débits sont adaptés suivant la masse de catalyseur totale. Les mesures sont effectuées les deux premiers jours d'utilisation du catalyseur ;
- en faisant varier la température, à débit constant, pour déterminer la constante cinétique. On se place dans les conditions nominales de fonctionnement et les températures sont les suivantes : 150, 200, 220, 240, 260 et 280 °C. Ces mesures sont effectuées le troisième jour d'utilisation du catalyseur.

Le dépôt du catalyseur sur les différents inserts a été fait au LGPC à Lyon selon la méthode de Reuse (2003) détaillée dans le chapitre 3. Le tableau suivant présente les caractéristiques des dépôts catalytiques de chaque insert.

	masse de catalyseur déposé (g)	épaisseur (μm)
Ailette1	15,14	33,3
Ailette2	11,108	23,6
Ailette3	13,061	42,9
mousses métalliques	9,902	26,6
lit fixe	11	-

Tableau 4.3 : Masse du dépôt catalytique pour chaque insert et estimation de l'épaisseur du dépôt

2. Ailettes droites

Ce paragraphe présente les résultats des essais expérimentaux pour les ailettes droites (Ailette1) et détaille avec précision les différents raisonnements nécessaires à l'exploitation des points expérimentaux.

2.1. Etude thermo-hydraulique

2.1.1. Pertes de charge

Les valeurs expérimentales de pertes de charge sont portées dans la figure 4.1 ci-dessous.

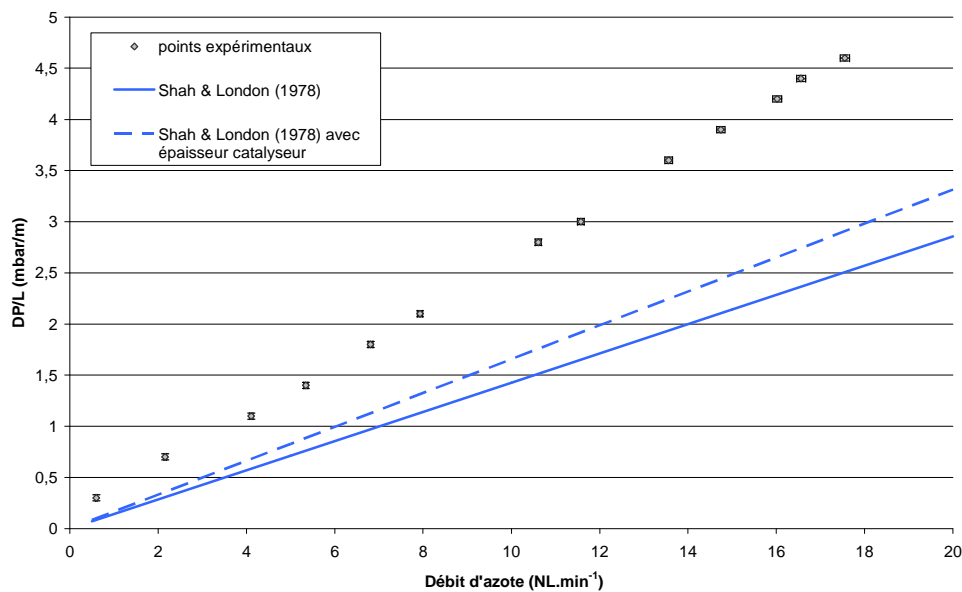


Figure 4.1 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des points expérimentaux avec la corrélation de Shah & London (1978) prenant en compte ou non l'épaisseur du dépôt catalytique

Les pertes de charge expérimentales sont plus importantes que celles obtenues avec la corrélation de Shah & London (1978) (équation 1.18), comme l'illustre la figure ci-dessus. La présence du dépôt catalytique provoque naturellement une diminution du diamètre hydraulique ainsi qu'une augmentation de la rugosité de la surface, toutes choses qui contribuent à une augmentation des pertes de charge. Mais, la figure 4.1 montre que l'effet de réduction du diamètre hydraulique en tenant compte de l'épaisseur du catalyseur ne peut pas expliquer à lui seul l'écart, et que l'effet de rugosité est sans doute le phénomène prépondérant. En effet, l'estimation des dimensions caractéristiques de l'ailette avec le catalyseur augmente de 16% les pertes de charge par rapport à celles calculées sans tenir compte du catalyseur alors que l'écart entre les points expérimentaux et la corrélation de Shah & London (1978) peut être de l'ordre de 50%.

Le calcul du rapport des pertes de charge expérimentales sur celles obtenues avec la corrélation de Shah & London (1978) prenant en compte l'épaisseur du catalyseur permet de voir l'effet de la rugosité relative due au dépôt catalytique (figure 4.2). Il décroît avec l'augmentation du débit pour des débits d'azote faibles (c'est à dire inférieurs à 4 NL.min⁻¹) puis, pour des débits plus élevés, il est constant et le rapport des pertes de charge vaut alors 1,60.

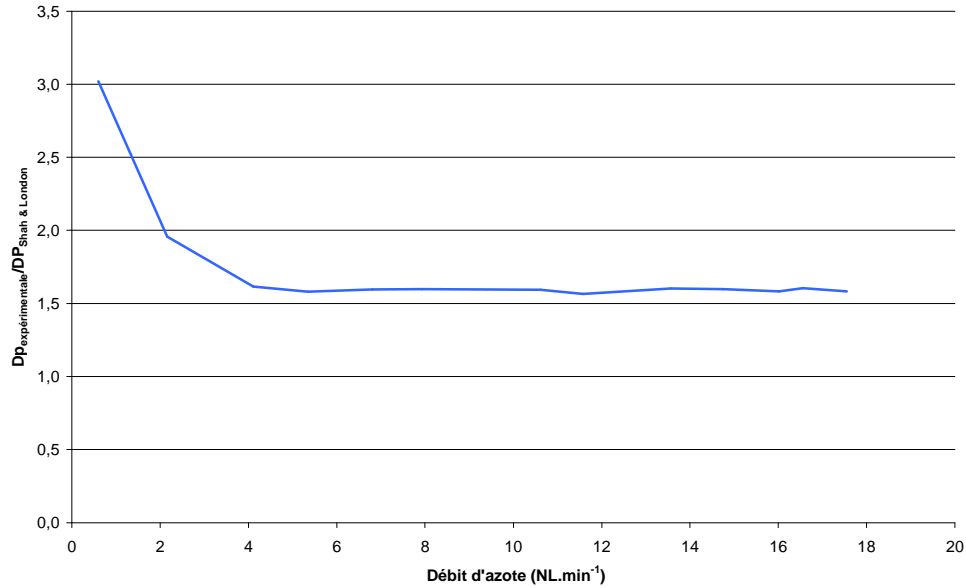


Figure 4.2 : Rapport des pertes de charge expérimentales avec celles obtenues avec la corrélation de Shah & London (1978) en prenant en compte l'épaisseur du catalyseur en fonction du débit d'azote pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante

Afin de disposer d'une corrélation représentative des ailettes droites avec un revêtement catalytique, nous avons pris le parti de conserver comme référence le diamètre hydraulique et la section de passage dépourvus de catalyseur. La prise en compte des effets conjugués de la réduction de section et de l'augmentation de la rugosité conduit à augmenter le facteur multiplicatif de la corrélation de Shah & London (1978) qui passe de 24 à 45 :

$$f = \frac{45}{\text{Re}} (1 - 1,3553\gamma + 1,9467\gamma^2 - 1,7012\gamma^3 + 0,9564\gamma^4 - 0,2537\gamma^5) \quad (4.1)$$

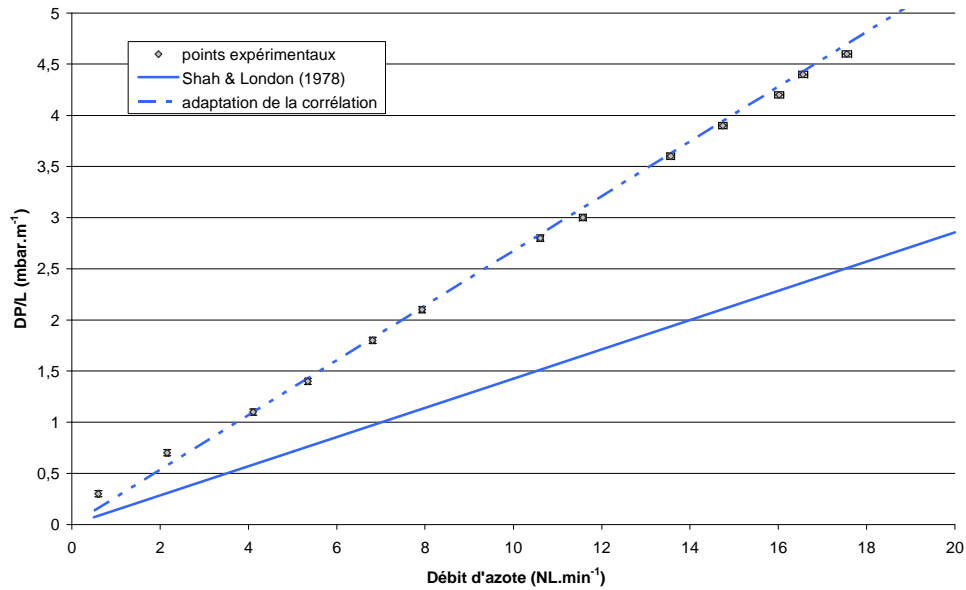


Figure 4.3 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : ajustement de la corrélation de Shah & London (1978) suivant les points expérimentaux

Comme le montre la droite bleue pointillée sur la figure ci-dessus, cette corrélation modifiée permet de bien lisser les points expérimentaux (avec une déviation inférieure à 4% pour des débits en azote supérieurs à 2 NL.min⁻¹).

La rugosité a un effet prépondérant sur les pertes de charge par rapport à l'épaisseur du catalyseur. Pour les corrélations sur les pertes de charge, le diamètre hydraulique et la section de passage dépourvu de catalyseur sont pris comme référence.

La corrélation de Shah & London (1978) est ajustée afin de représenter au mieux les points expérimentaux.

2.1.2. Distribution des temps de séjour

Les temps moyens de séjour sont portés dans la figure qui suit. Ce graphique permet de valider la méthode expérimentale. En effet, le moment d'ordre 1 déduit des réponses des TCD en entrée et sortie du réacteur correspond assez bien au temps de séjour calculé à partir des conditions expérimentales (débit d'azote, pression et température).

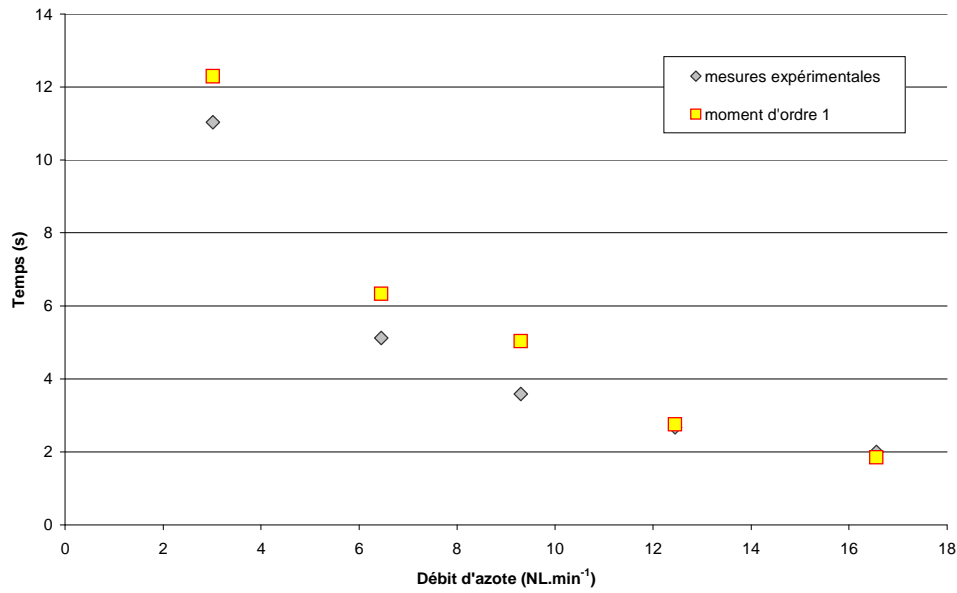


Figure 4.4 : Temps moyens de séjour en fonction du débit d'azote pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des points expérimentaux avec le moment d'ordre 1.

Nous avons ensuite cherché à représenter l'échangeur-réacteur comme une succession de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC), en fonction du débit d'azote. Un exemple de mesures en entrée et sortie du réacteur est présenté à la figure suivante avec le résultat de l'identification du nombre de RPAC.

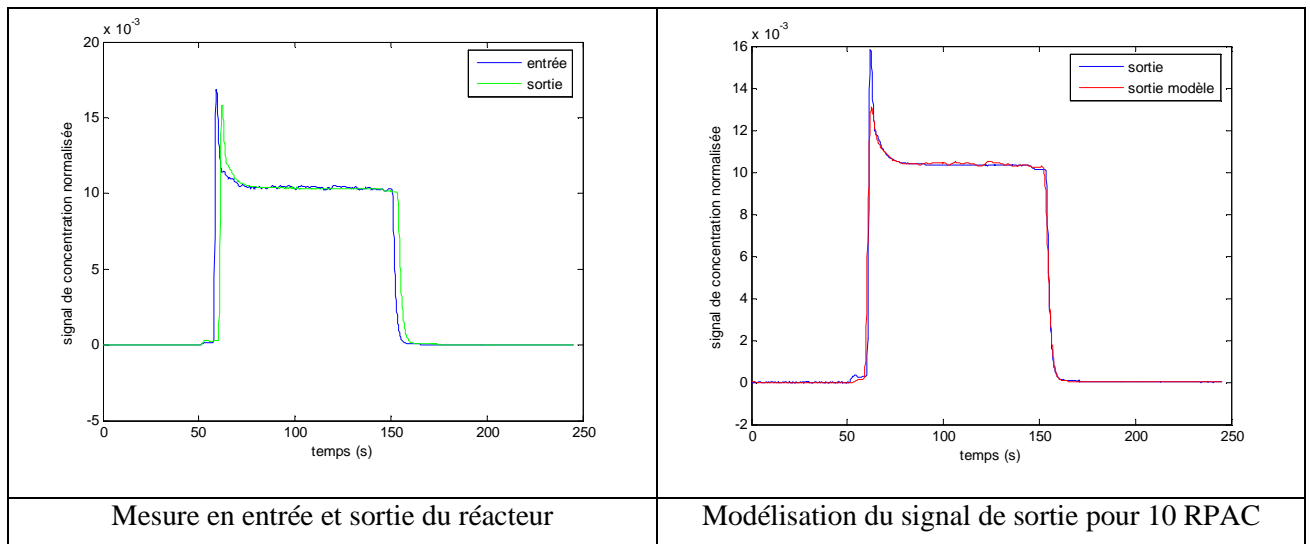


Figure 4.5 : Exemple de signal de mesure de DTS pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel., $Q_{N_2}=12,45$ NL.min⁻¹ et à température ambiante

Le résultat de cette identification pour les différents débits étudiés apparaît sur la figure suivante.

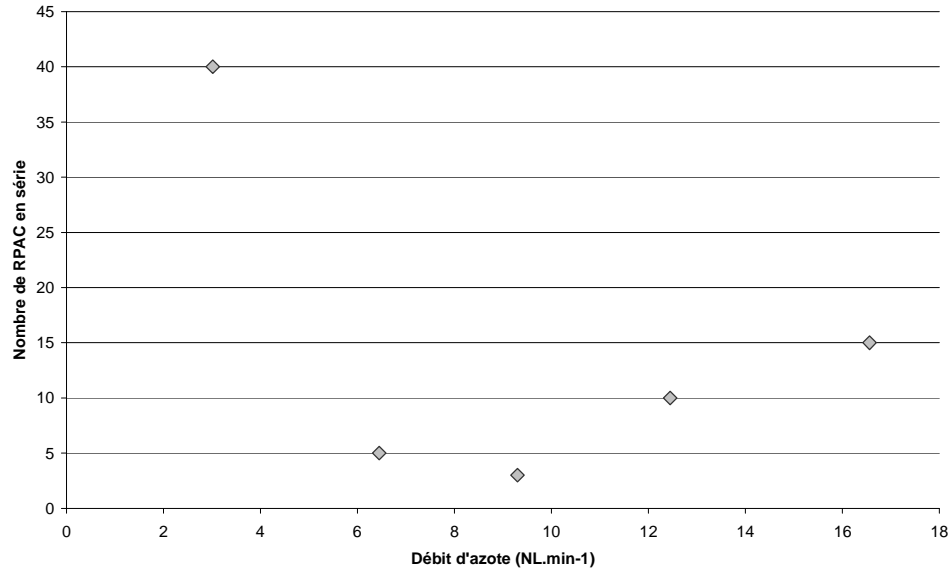


Figure 4.6 : Nombre de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) en série en fonction du débit d'azote pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante

La valeur obtenue au plus faible débit paraît aberrante. En effet, à faible débit (3 NL.min^{-1}), le nombre de RPAC en série est de 40 ce qui semble être une anomalie causée par la perturbation de l'écoulement lors de la mesure.

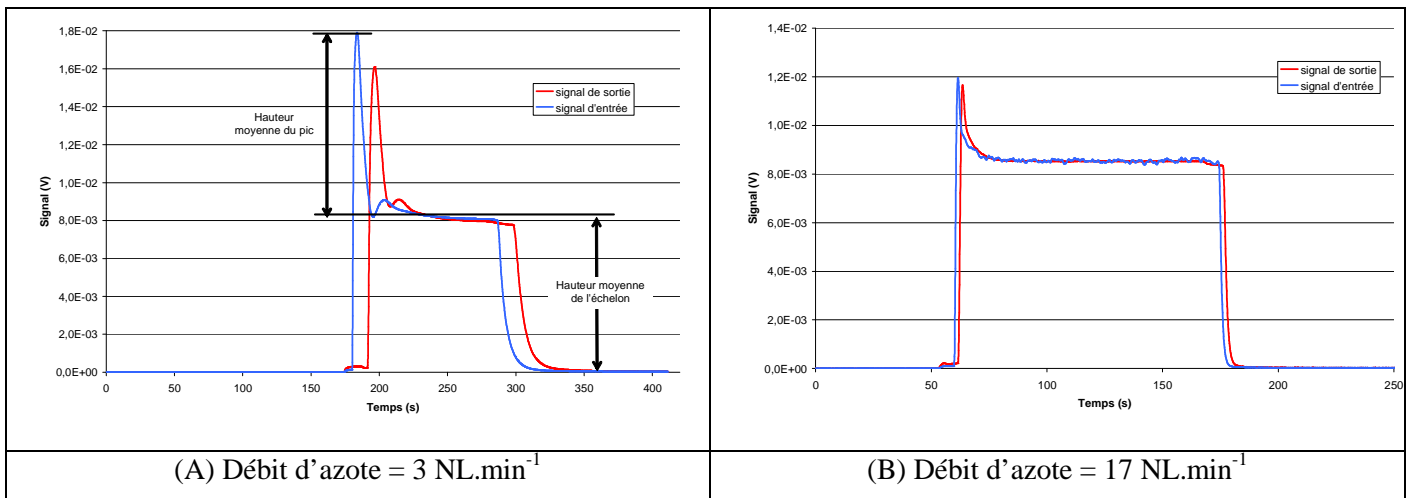


Figure 4.7 : Signaux en entrée et en sortie du réacteur en fonction du temps pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel., à température ambiante et pour deux débits d'azote

La figure ci-dessus montre que les signaux à faibles débits sont influencés par l'injection du traceur. En effet, l'ouverture de la vanne pour injecter le traceur provoque un saut de pression qui perturbe d'autant plus l'écoulement que le débit d'azote est faible. A faible débit (graphique A), la hauteur du pic représente 125% de la hauteur de l'échelon alors qu'à fort débit, il n'en représente que 35%. De plus, l'exploitation des signaux est plus fiable si elle est faite au niveau de la descente de l'échelon. La fermeture de la vanne d'alimentation du traceur n'engendre pas de perturbation de l'écoulement contrairement à son ouverture.

Ainsi, le nombre de RPAC à faible débit trouvé expérimentalement n'est pas représentatif de l'écoulement.

Si l'on exclut la valeur obtenue au plus faible débit, on constate que le nombre de RPAC est compris entre 5 et 15.

Une autre manière de représenter l'écoulement dans le réacteur est d'avoir recours au nombre de Péclet. Par exemple, la figure classique ci-dessous, du nombre de Péclet en fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt pour un tube vide, illustre ce phénomène et le tableau suivant récapitule les nombres adimensionnels caractérisant notre écoulement.

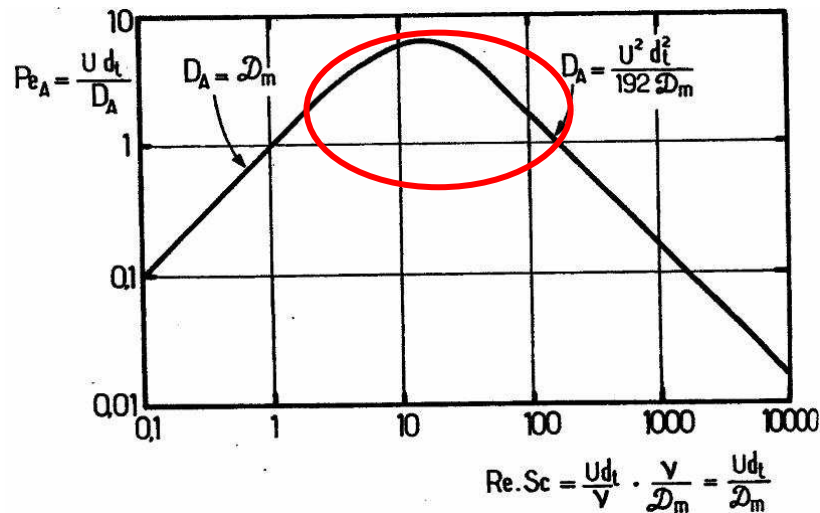
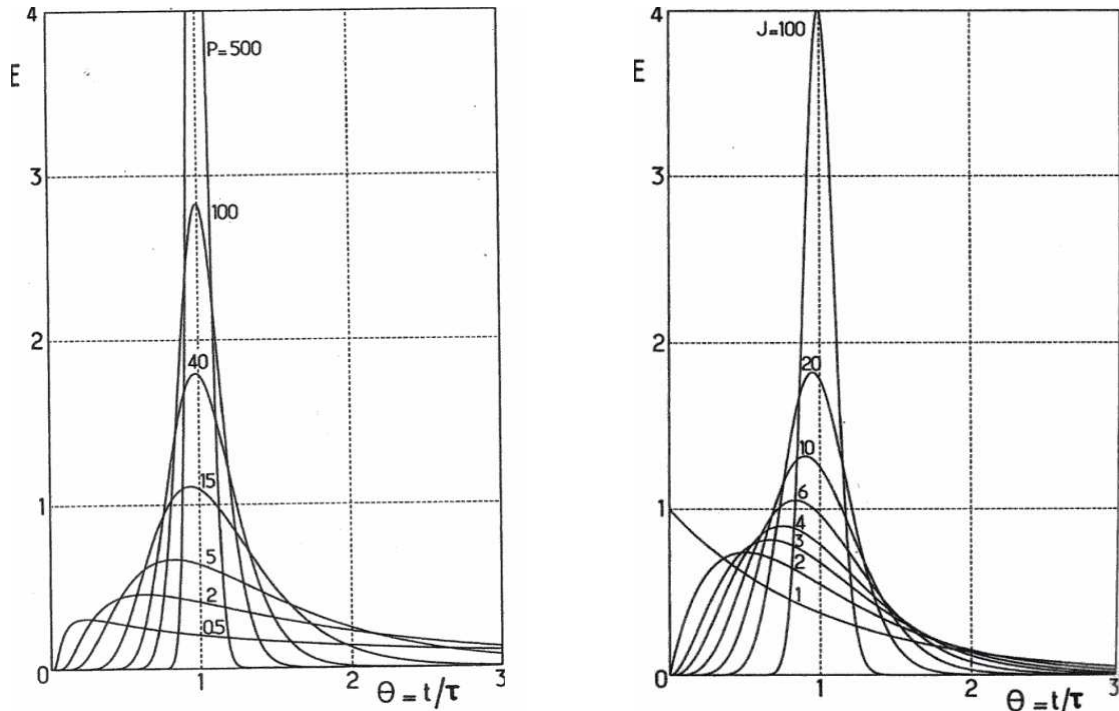


Figure 4.8 : Nombre de Péclet, caractérisant la dispersion axiale, en fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt pour un tube vide (Villermaux, 1995)

Nombre de Reynolds	5 à 200
Diffusivité moléculaire de l'hélium ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	$1,66.10^{-5}$
Nombre de Schmidt	0,3

Tableau 4.4 : Nombres adimensionnels caractéristiques de notre application

D'après la figure 4.8 et le tableau 4.4, nos conditions expérimentales sont telles que l'on se trouve dans la zone entourée en rouge, correspondant aux valeurs maximales du nombre de Péclet. Il est compris entre 1 et 8 ce qui correspond à un nombre de RPAC compris entre 2 et 16 environ, comme l'illustre les deux schémas suivant représentant la distribution des temps de séjour suivant le nombre de Péclet et le nombre de RPAC.



(A) Représentation suivant le nombre de Péclet P (B) Représentation suivant le nombre de RPAC J

Figure 4.9 : Fonction de distribution des temps de séjour (Villermaux, 1995)

Le nombre de bacs trouvé expérimentalement correspond bien aux données de la littérature. L'écoulement dans le réacteur est piston dispersif, proche du piston.

Le calcul du moment d'ordre 1 a validé la méthode expérimentale de DTS. Toutefois, la mesure expérimentale faite à faible débit (3 NL.min^{-1}) n'est pas représentative de l'écoulement dans le réacteur et n'est donc pas prise en compte lors de l'étude des autres inserts.

De plus, les graphiques du nombre de Péclet en fonction du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt et de la distribution des temps de séjour, issu de la littérature (Villermaux, 1995), ont confirmé les résultats expérimentaux obtenus : c'est-à-dire avec un nombre de RPAC compris entre 2 et 16.

L'hydrodynamique de l'écoulement dans le réacteur muni d'ailettes droites (Ailette1) tend vers celle d'un piston avec un peu de dispersion axiale.

2.1.3. Transfert thermique

Le système électrique de chauffage du réacteur avec des cordons chauffants suppose que le réacteur est chauffé à flux imposé. Or, la figure suivante montre que la température de paroi et de canal est globalement constante le long du réacteur avec des écarts de température de l'ordre de 10°C . Les trois zones de chauffe régulées de façon distincte ainsi que l'épaisseur de la paroi du réacteur permettent d'avoir une température globalement constante le long du réacteur. Le système de chauffage peut donc être considéré comme fonctionnant à température de paroi imposée.

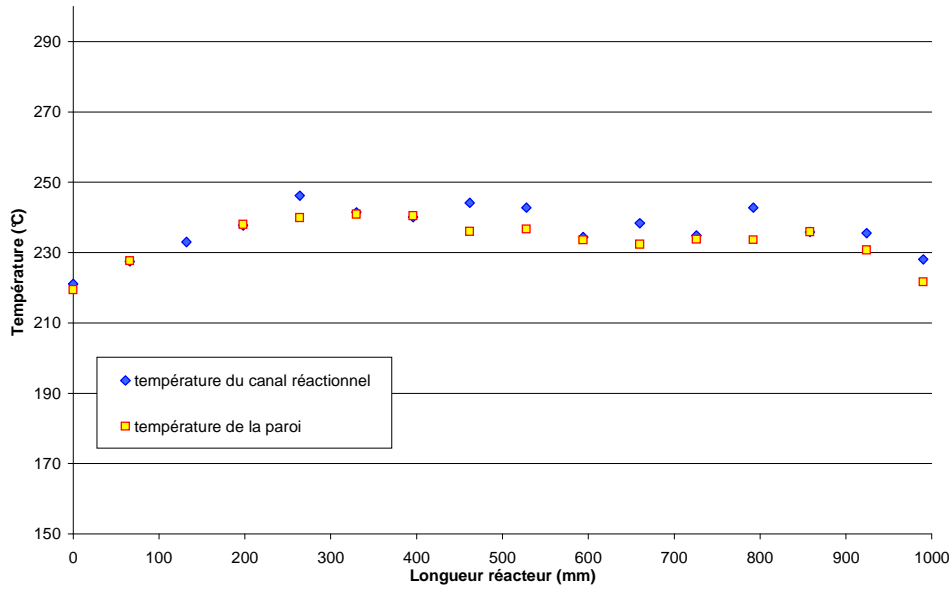


Figure 4.10 : Evolution de la température de la paroi et du canal réactionnel le long du réacteur pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹

Le banc d'essais ECOMUL est dédié aux tests en réaction chimique et non aux mesures des coefficients de transfert thermique. Néanmoins, l'importante instrumentation du réacteur en thermocouples de paroi et de canal permet de faire des mesures afin d'estimer le coefficient de transfert thermique pour se positionner par rapport aux corrélations de la littérature. Ainsi, malgré l'importance des incertitudes de mesure, la corrélation de Shah & London (1978) à température de paroi imposée (équation 1.24) ne semble pas mise en défaut pour représenter les phénomènes de transfert thermique au sein du réacteur muni de l'insert Ailette1 (figure 4.11).

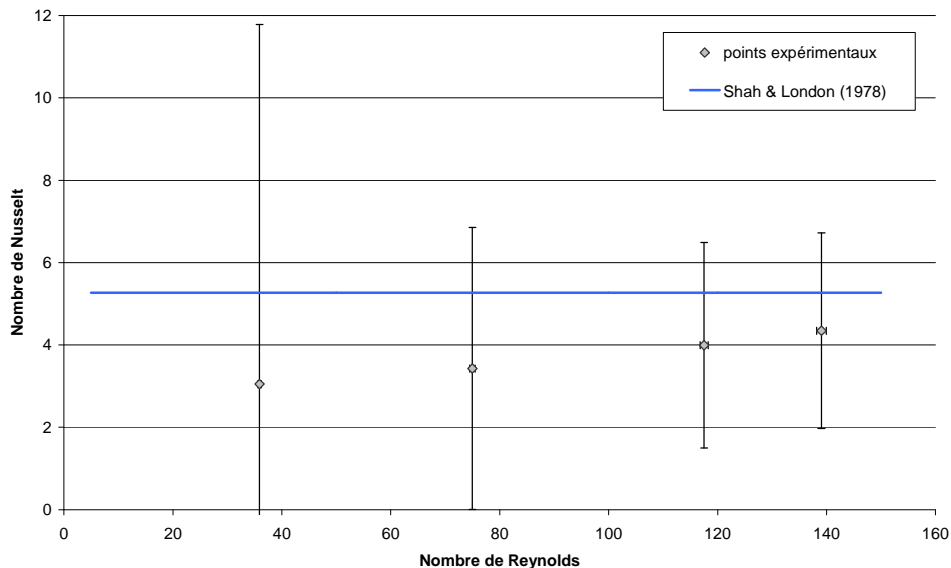


Figure 4.11 : Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et $T_{réacteur}=240^{\circ}\text{C}$: comparaison des points expérimentaux avec la corrélation à température de paroi imposée de Shah & London (1978)

Comme pour les pertes de charge, l'impact de l'épaisseur du catalyseur sur le coefficient de transfert thermique est étudié (figure suivante). Sa prise en compte dans la corrélation de Shah et London (1978) engendre une diminution du nombre de Nusselt de seulement 2,5% et une augmentation du nombre de Reynolds de 3% par rapport aux résultats obtenus sans catalyseur. Par conséquent, l'effet d'épaisseur du catalyseur est négligeable.

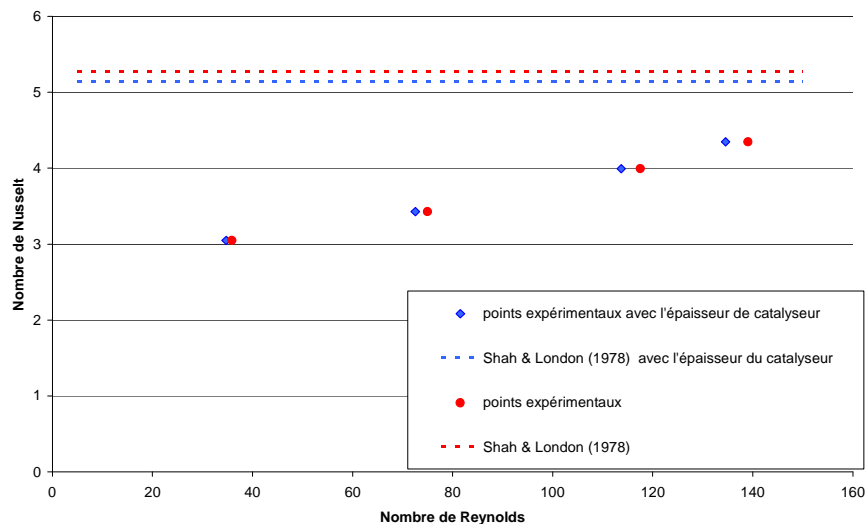


Figure 4.12 : Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et $T_{\text{réacteur}}=240^{\circ}\text{C}$: comparaison des points expérimentaux avec la corrélation de Shah & London (1978), en prenant en compte ou non l'épaisseur du dépôt catalytique

Le chauffage du réacteur se fait globalement en condition de température de paroi imposée.

Le banc ECOMUL n'est pas dédié à la mesure des coefficients de transfert thermique mais permet de vérifier si les corrélations de la littérature sont utilisables et représentatives des mesures expérimentales.

L'épaisseur du catalyseur a peu d'effet sur les calculs du coefficient de transfert thermique et sera donc négligée lors de l'étude des différents inserts.

La corrélation de Shah & London (1978) à température de paroi imposée est représentative des transferts thermique dans le réacteur avec l'insert Ailette1 et sera utilisée lors de la modélisation.

2.2. Etude en réaction chimique

2.2.1. Comparaison des méthodes d'exploitation des données expérimentales

Le réacteur muni de l'insert Ailette1 peut atteindre une conversion en méthanol de 100%, qui diminue avec l'augmentation du flux en réactifs, comme l'illustre le graphique suivant. De plus, les résultats

obtenus par l'exploitation des mesures (paragraphe 2.2.1. du chapitre 3) faites par les débitmètres et par l'exploitation des analyses par chromatographie en phase gazeuse concordent pour les faibles débits en méthanol (jusqu'à un flux molaire en méthanol entrant de $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ soit un débit liquide de 350 g.h^{-1}). Par contre, pour des débits plus élevés, les résultats divergent. La méthode par chromatographie donne des conversions en méthanol supérieures à la méthode par mesure des débits.

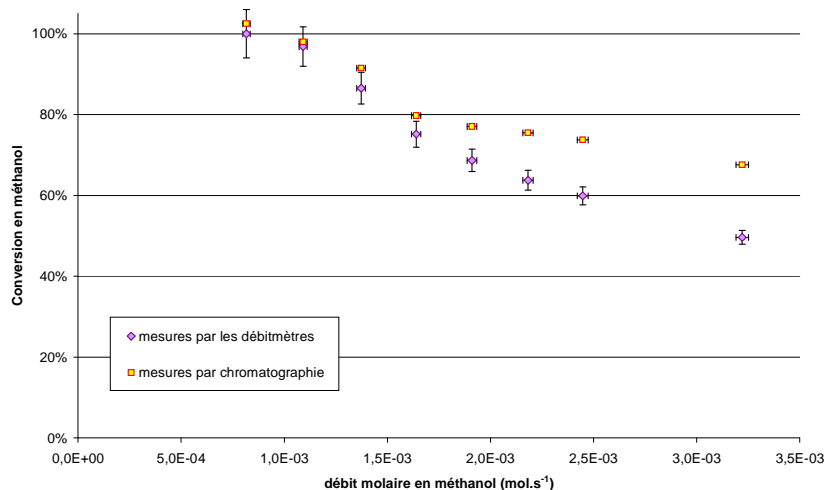


Figure 4.13 : Conversion en méthanol en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour l'insert Ailette1 avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2 \text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des résultats obtenus par les mesures faites avec la chromatographie en phase gazeuse et avec les débitmètres

Pour le calcul de la conversion en méthanol, la méthode des débits (équation 3.13) fait l'hypothèse que la réaction de vapo-reformage du méthanol se fait selon l'équation 2.8. Par conséquent, la production en monoxyde de carbone est négligée. Le graphique suivant montre que la concentration en monoxyde de carbone en sortie du réacteur est comprise entre 0,11 et $0,04 \text{ mol.m}^{-3}$ ce qui représente 0,16 à 0,05% de la concentration totale. L'hypothèse faite pour le calcul de la conversion en méthanol par la mesure des débits est donc vérifiée. La conversion en méthanol obtenue par la mesure des débits est fiable.

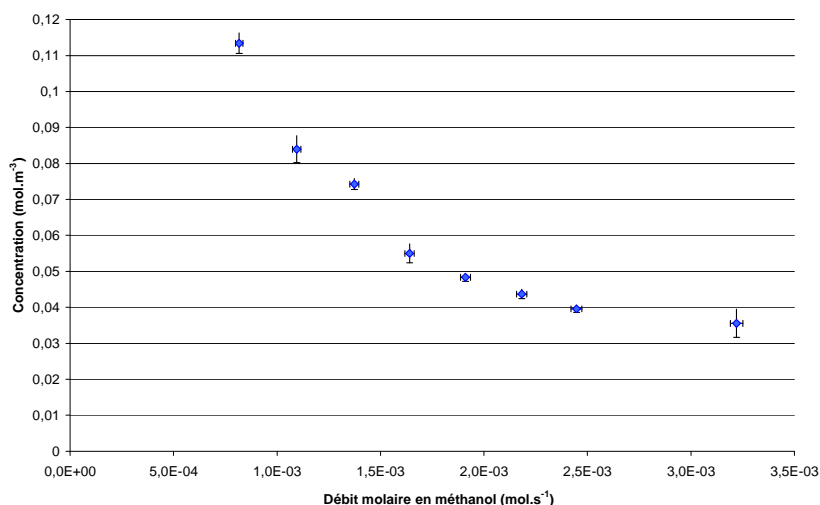


Figure 4.14 : Concentration en monoxyde de carbone à la sortie du réacteur en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour l'insert Ailette1 avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2 \text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$

La divergence des résultats, avec l'utilisation des deux méthodes, s'explique par des problèmes de condensation du méthanol et de l'eau dans les lignes de prélèvement vers la chromatographie en phase gazeuse. Ainsi, l'échantillon prélevé pour l'analyse est moins concentré en eau et méthanol et donc plus concentré en gaz incondensable (hydrogène, dioxyde et monoxyde de carbone, azote) que le gaz en sortie du réacteur. La conversion obtenue par chromatographie est alors plus élevée que celle déduite de la mesure des débits.

Le graphique ci-dessous représentant les concentrations en eau, méthanol, azote, hydrogène et dioxyde de carbone illustre bien ce phénomène

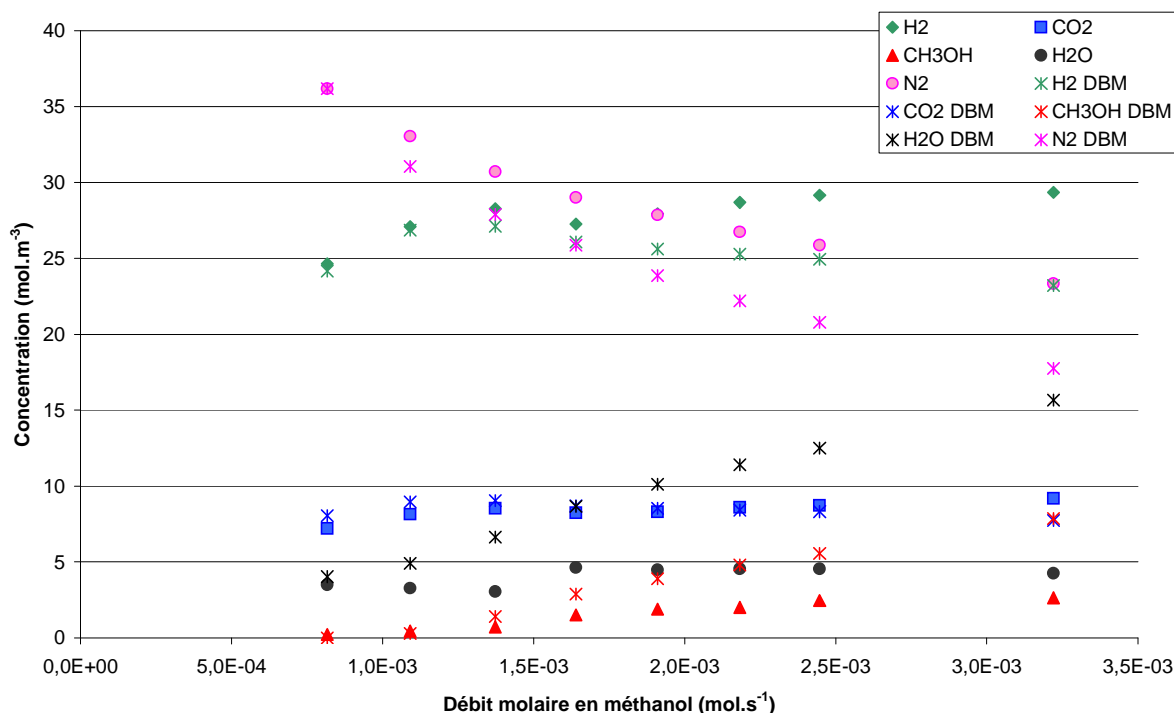


Figure 4.15 : Evolution des concentrations en eau, méthanol, azote, hydrogène, dioxyde de carbone en fonction du flux molaire en méthanol entrant avec $p_s=2$ bar rel., $T=240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : comparaison des résultats obtenus par l'analyse en chromatographie gazeuse et par la mesure des débits

Les résultats obtenus par chromatographie divergent de ceux obtenus par la méthode des débits pour des flux en méthanol supérieurs à $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol.s⁻¹. En effet, pour la mesure par chromatographie, les concentrations en eau et méthanol stagnent, au lieu d'augmenter, lorsque le débit de réactifs augmente. Ceci à pour effet une augmentation des concentrations en gaz incondensables et donc une augmentation de la valeur déduite de la conversion en méthanol.

Enfin, les problèmes de condensation rendent parfois impossible l'analyse par chromatographie.

Les résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse permettent de mesurer la concentration en monoxyde de carbone produit et donc de quantifier la sélectivité du réacteur. De plus, ils valident les résultats obtenus par les mesures des débits. Mais les difficultés

rencontrées, imputées à des effets de condensation, font que pour déterminer le modèle cinétique de la réaction, les résultats obtenus par la méthode des débits seront exploités.

2.2.2. Etude cinétique

La conversion en méthanol augmente avec la température et les mesures montrent une concordance des deux méthodes d'exploitation des données. En effet, dans ce cas, les débits en réactifs sont suffisamment faibles pour ne pas avoir de problème de condensation dans les lignes de prélèvement vers la chromatographie (figure ci-dessous).

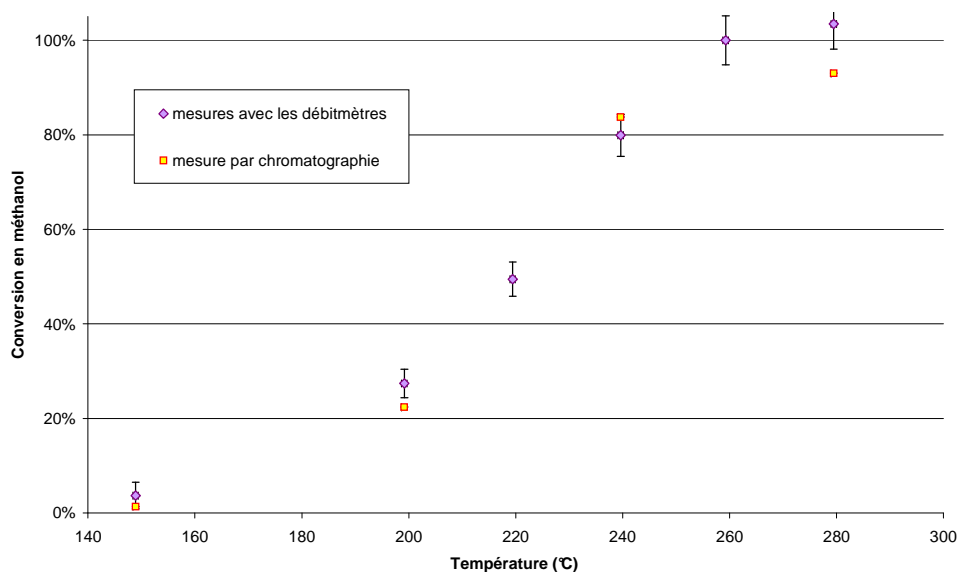


Figure 4.16 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour l'insert Ailette I avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des résultats obtenus par les mesures faites avec la chromatographie en phase gazeuse et avec les débitmètres

Ces mesures permettent de déduire une constante de réaction qui répond à la loi d'Arrhenius (équation 2.17). Il est donc nécessaire de comparer les modèles cinétiques de la littérature aux points expérimentaux représentant la conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour déterminer celle qui les représente le mieux. Pour cela, un modèle de réacteur piston est utilisé. Les mesures de distributions de temps de séjour ont montré que l'écoulement dans le réacteur est piston dispersif, proche du piston. Ainsi, l'hypothèse de réacteur piston semble cohérente pour déterminer le modèle cinétique.

La figure suivante compare les points expérimentaux aux différents modèles cinétiques de la littérature.

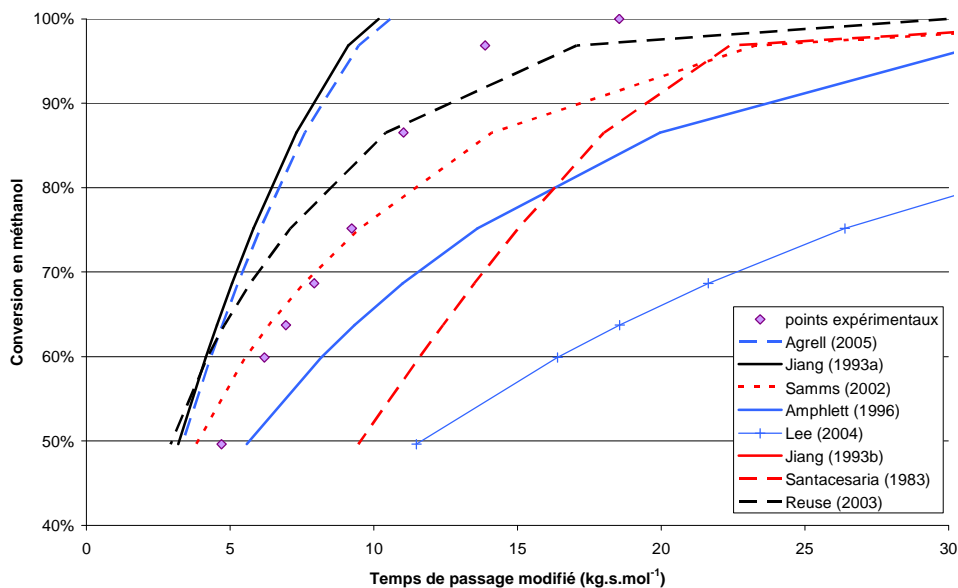


Figure 4.17 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette 1 avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2\text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5\text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec les modèles cinétiques de la littérature

A la vue de cette figure, il semble a priori qu'aucune loi cinétique issue de la littérature ne convienne parfaitement à nos points expérimentaux et qu'elles conduisent à des résultats très dispersés. Trois groupes de modèles cinétiques se distinguent :

- le premier avec les lois de Agrell *et al.* (2005) et Jiang *et al.* (1993^a) a une courbure similaire à celle formée par les points expérimentaux avec une augmentation rapide de la conversion en méthanol jusqu'à 100%. Ces lois sont empiriques et ont les mêmes ordres de réaction, seule la constante cinétique diffère ;
- le second groupe avec les lois de Reuse (2005), Samms *et al.* (1993) et Amphlett *et al.* (1996) tend à converger vers les points expérimentaux pour des conversions en méthanol inférieures à 80% puis à diverger pour les conversions plus importantes. Ces lois sont aussi empiriques avec des ordres de réaction différents. Mais, elles donnent toutes un ordre de réaction plus élevé pour le méthanol que les lois du groupe précédent (entre 0,6 et 0,7) ce qui tend à diminuer fortement la vitesse de réaction lorsque la concentration en méthanol diminue ;
- le troisième groupe avec les lois de Santacesaria *et al.* (1983), Lee *et al.* (2004) et Jiang *et al.* (1993^b) donne des résultats très éloignés des points expérimentaux (celle de Jiang *et al.*, 1993^b n'apparaît pas sur la figure car sa vitesse de réaction est trop lente). De plus, ces lois ne sont pas de la forme empirique comme les précédentes avec une constante cinétique obéissant à la loi d'Arrhenius, il n'est donc pas possible de les adapter simplement aux points expérimentaux.

Pour l'étude cinétique du réacteur muni de l'insert Ailette1, c'est finalement la loi de Agrell *et al.* (2005) (équation 2.16), du premier groupe, qui est choisie, car sa courbure est proche de celle des points expérimentaux.

Pour lisser les points expérimentaux, seule la constante de réaction de la loi cinétique est ajustée : les mesures de conversion en fonction de la température permettent de la déterminer. D'après l'étude de cas du chapitre 2 qui utilise un modèle de réacteur piston, le temps de passage modifié s'exprime en fonction de la vitesse de réaction, suivant l'équation 2.44, ce qui permet de déduire la constante de vitesse à température donnée de la manière suivante :

$$k(T) = \frac{m_p}{F_{CH_3OH} e} \int_{X_{Ae}}^{X_{As}} \frac{1}{v_A (p_{CH_3OH}^{n_1} p_{H_2O}^{n_2} p_{H_2}^{n_3})} dX_A \quad (4.2)$$

A partir des constantes de vitesse, il est possible de calculer l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius en utilisant l'équation suivante :

$$\ln(k(T)) = \ln(k_0) - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (4.3)$$

On reporte donc le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température, comme le montre la figure suivante.

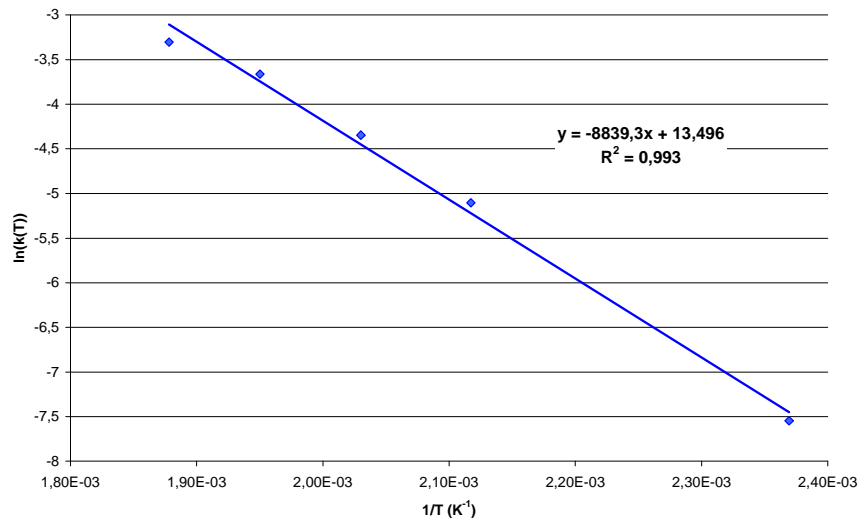


Figure 4.18 : Logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température pour la détermination de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel selon la méthode d'Arrhenius pour des températures comprises entre 240 et 280°C avec la loi cinétique de Agrell *et al.* (2005) et pour l'insert Ailette1

La pente de la droite permet ainsi de déduire l'énergie d'activation et l'ordonnée à l'origine, le facteur pré-exponentiel : $E = 7349 J.mol^{-1}$ et $k_0 = 7,27 \cdot 10^5 mol.kg_{cata}^{-1}.s^{-1}.Pa^{-0,09}$.

Le calcul de la conversion en méthanol en fonction de la température montre alors que la loi cinétique représente bien les points expérimentaux (figure 4.19 ci-dessous).

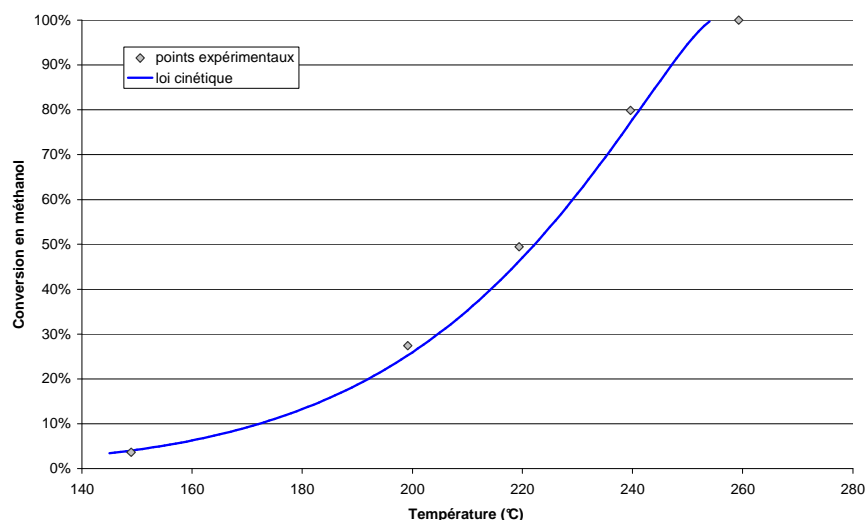


Figure 4.19 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour l'insert Ailette1 avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec le modèle cinétique déterminé précédemment

Le modèle cinétique établi précédemment avec les points expérimentaux obtenus en faisant varier la température du réacteur sous-estime cependant la conversion en méthanol expérimentale. Ce qu'illustre la figure 4.20 qui suit.

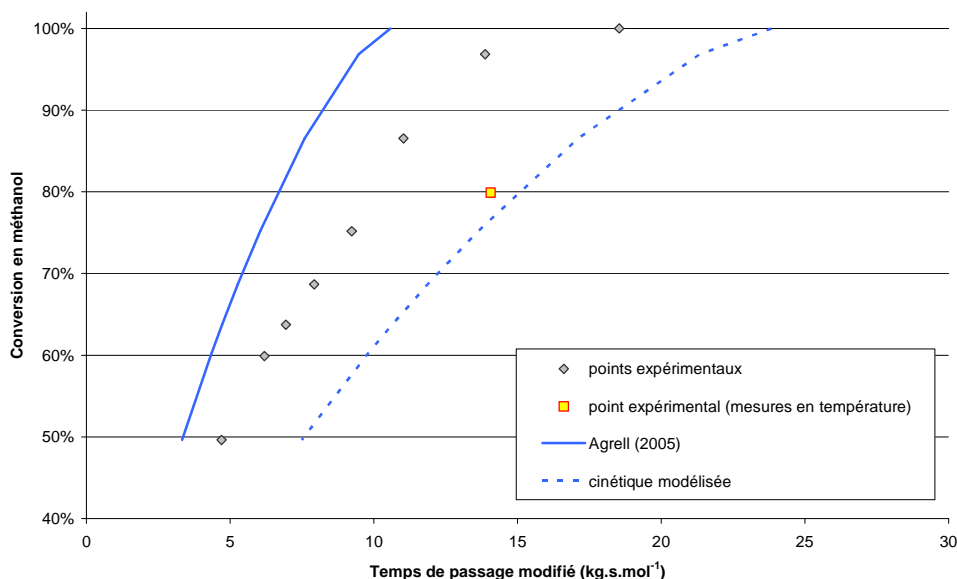


Figure 4.20 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette1 avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec modèle cinétique déterminé précédemment

Ceci est dû à la baisse de l'activité du catalyseur observée pendant les essais : entre le début des essais (qui correspondent à la variation du débit de réactifs entrant avec les points gris) et la fin (variation de la température au point nominal avec le point jaune), il y a une baisse d'activité du catalyseur d'environ 20% (figure 4.21). L'activité est le rapport de la conversion en méthanol à un moment

donné sur la conversion au début de l'utilisation du catalyseur, mesurées avec des conditions expérimentales identiques.

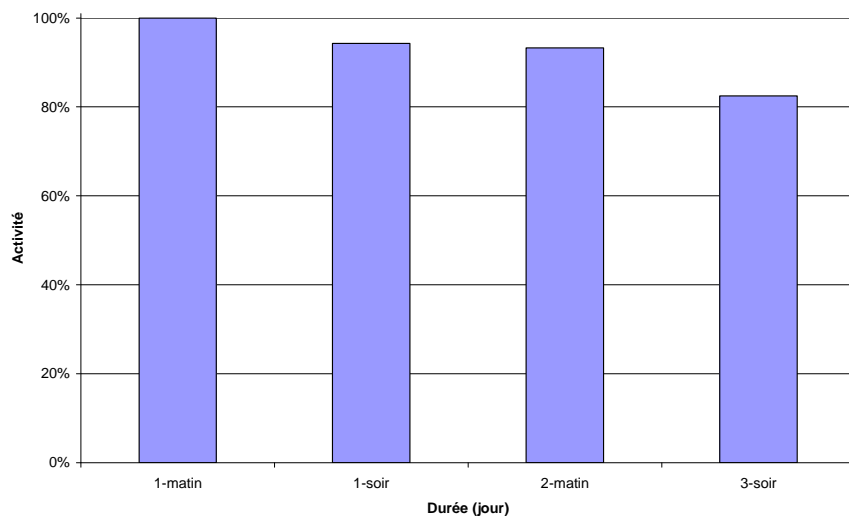


Figure 4.21 : Evolution de l'activité du catalyseur au cours du temps pour l'insert Ailette1 avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $T = 240^\circ\text{C}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$

Pour représenter la cinétique de réaction initiale du catalyseur, la constante de vitesse du modèle de Agrell *et al.* (2005) est ajustée de manière à ce qu'il représente au mieux les points expérimentaux (figure 4.22). On trouve $k(T) = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,09}$.

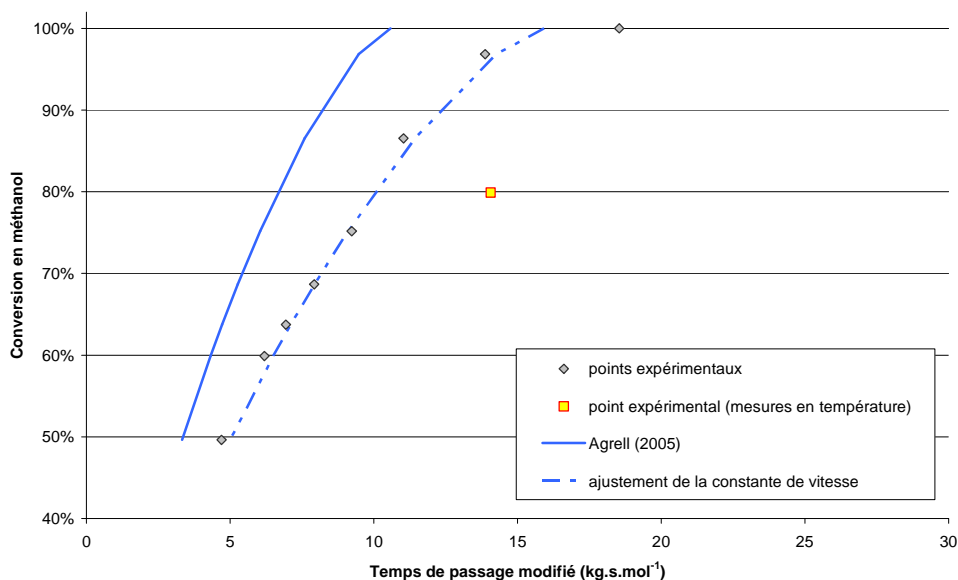


Figure 4.22 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette1 avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec l'ajustement du modèle cinétique déterminé précédemment pour modéliser l'activité initiale du catalyseur

Afin de disposer d'une loi cinétique en fonction de la température pour modéliser la vitesse de réaction, il est nécessaire de recalculer les coefficients de la loi d'Arrhenius déterminés ci-dessus.

Dans le cas des modèles cinétiques simples, l'énergie d'activation ne dépend que du mécanisme de la réaction chimique et le facteur pré-exponentiel dépend des transferts de masse et du nombre de sites actifs disponibles. La baisse d'activité du catalyseur étant liée à la diminution du nombre de sites actifs, elle engendre donc une variation du facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation reste constante.

Le facteur pré-exponentiel vaut alors $k_0 = 1,09 \cdot 10^6 \text{ mol.kg}_{cata}^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-0,09}$.

Pour la suite de l'étude des différents inserts, le troisième groupe de loi n'est pas utilisé pour modéliser la cinétique de réaction. Seules les lois du premier et second groupes sont employées à cause de leur forme empirique qui permet la détermination de la constante cinétique selon la loi d'Arrhenius.

La méthode d'Arrhenius est utilisée pour la détermination de la constante de vitesse.

La baisse d'activité du catalyseur n'a d'effet que sur le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius.

Le modèle cinétique pour le réacteur muni de l'insert Ailette1 est issu de la loi de Agrell et al. (2005) et son adaptation par rapport aux points expérimentaux donne l'expression cinétique suivante :

$$r_{VR} = 1,09 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-73490}{R T}\right) p_{CH_3OH}^{0,26} p_{H_2O}^{0,03} p_{H_2}^{-0,2} \quad (4.4)$$

2.2.3. Sélectivité de la réaction

La figure 4.11 a montré que la concentration en monoxyde de carbone produit représente entre 0,16 à 0,05% de la concentration totale en sortie du réacteur.

La sélectivité pour le dioxyde de carbone est un paramètre important pour caractériser la performance du réacteur car elle permet de quantifier la technologie en terme de « qualité » de réaction.

Il est possible de calculer la sélectivité théorique pour le dioxyde de carbone lors de la réaction de vapo-reformage du méthanol (équation 2.8) en faisant l'hypothèse que la réaction de gaz à l'eau (équation 2.10) est toujours à l'équilibre, afin de la comparer aux points expérimentaux. Cet équilibre a été calculé au chapitre 2 (tableau 2.3) lors de la présentation de la réaction. Ces données concernent des composés en phase gazeuse et sans présence de catalyseur et, de plus, il est supposé que le monoxyde de carbone est produit uniquement par la réaction de gaz à l'eau alors que l'étude bibliographique du mécanisme réactionnel a montré qu'il pouvait aussi être produit par la décomposition du méthanol.

Les équations suivantes permettent de calculer la sélectivité et les concentrations des différents composés de la réaction de gaz à l'eau avec X la conversion en méthanol lors du vapo-reformage du méthanol et f_{H_2O/CH_3OH} le rapport molaire initial d'eau et de méthanol qui vaut ici 1,5.

$$C_{H_2} = C_{CH_3OH_e} \frac{3X}{\beta(1+\alpha X)} - C_{CO} \quad (4.5)$$

$$C_{CO_2} = C_{CH_3OH_e} \frac{X}{\beta(1+\alpha X)} - C_{CO} \quad (4.6)$$

$$C_{H_2O} = C_{CH_3OH_e} \frac{(f_{H_2O/CH_3OH} - X)}{\beta(1+\alpha X)} + C_{CO} \quad (4.7)$$

$$K = \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{C_{CO} C_{H_2O}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r(T)}{RT}\right) \quad (4.8)$$

$$S_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO_2} + C_{CO}} \quad (4.9)$$

Les calculs de l'enthalpie libre de réaction à température donnée se font de la même manière qu'au chapitre 2 (équations 2.11 à 2.14).

Pour le calcul de la sélectivité en dioxyde de carbone avec les points expérimentaux, la conversion en méthanol utilisée est celle obtenue par la méthode des débits, puisque la valeur obtenue est plus fiable que la mesure par chromatographie (paragraphe 2.2.1). Les concentrations en dioxyde et monoxyde de carbone sont les concentrations en sortie du réacteur obtenues avec les mesures par chromatographie. Nous avons porté dans la figure qui suit l'évolution de la sélectivité pour le CO_2 en fonction du taux de conversion du méthanol.

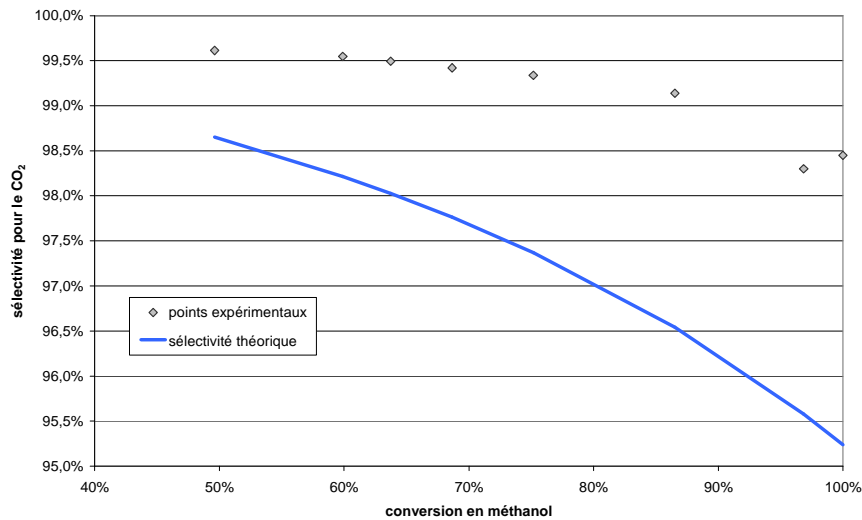


Figure 4.23 : Sélectivité pour le CO_2 en fonction du taux de conversion en méthanol pour l'insert Ailette1 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ C$ et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹ : comparaison des points expérimentaux avec la sélectivité théorique

D'après la figure 4.23, la sélectivité pour le dioxyde de carbone est importante (supérieure à 99%) jusqu'à un taux de conversion en méthanol de 87%. Pour des conversions plus élevées, la sélectivité diminue mais reste toutefois importante (comprise entre 98 et 99%). De plus, les points expérimentaux donnent une sélectivité plus importante que le calcul théorique. Ce comportement est connu et a été reporté par de nombreux auteurs (Amphlett et *al.*, 1994 ; Jiang et *al.*, 1993^a ; Reuse, 2003). La réaction est menée avec un excès d'eau qui permet de limiter la production en monoxyde de carbone en favorisant le déplacement de l'équilibre de la réaction de gaz à l'eau vers la production d'hydrogène et de dioxyde de carbone.

Passons maintenant aux autres structures étudiées dans ce travail.

3. Ailettes décalées

3.1. Etude thermo-hydraulique

3.1.1. Pertes de charge

Les valeurs expérimentales des pertes de charge sont portées dans la figure 4.24 ci-dessous.

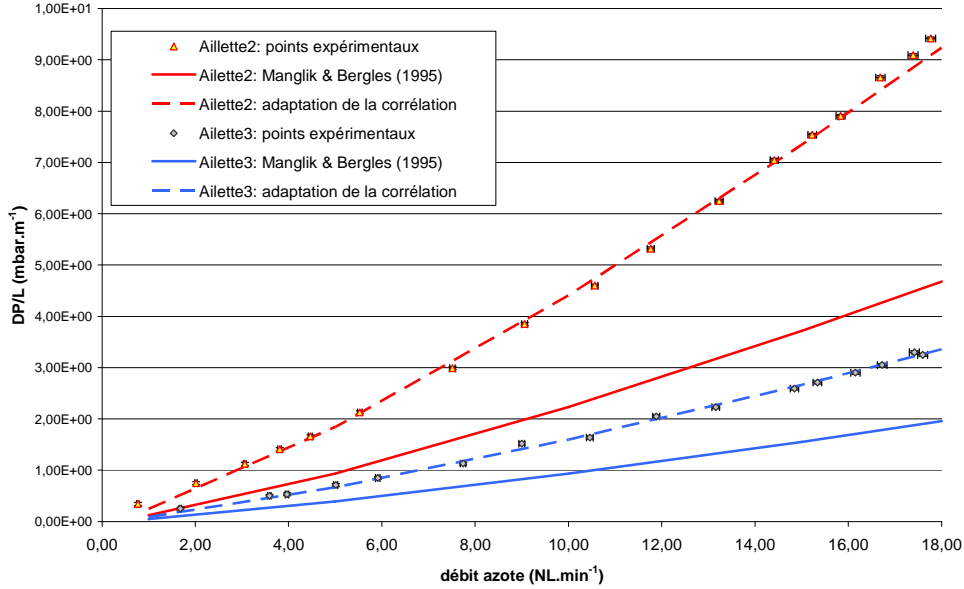


Figure 4.24 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote pour Ailette2 et Ailette3 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des points expérimentaux à la corrélation de Manglik & Bergles (1995) et ajustement

Les pertes de charge obtenues expérimentalement sont plus élevées que celles calculées avec la corrélation de Manglik & Bergles (1995) (équation 1.29) dans le cas des deux ailettes décalées. Comme pour les ailettes droites (Ailette1), cet écart est dû à la présence du dépôt catalytique qui rend le diamètre hydraulique plus petit et surtout la surface beaucoup plus rugueuse. Pour représenter au mieux les points expérimentaux, le facteur multiplicatif du coefficient de frottement de la corrélation de Manglik & Bergles (1995) est donc augmenté pour chacun des deux inserts. Ainsi, les corrélations pour le calcul du facteur de frottement sont les suivantes :

- Pour l'insert Ailette2 :

$$f = 19 \text{ Re}^{-0,7422} \left(\frac{e_a}{s_a} \right)^{-0,2659} \left(\frac{e_a}{L_a} \right)^{0,3053} \gamma^{-0,1856} \left(1 + 7,669 \cdot 10^{-8} \text{ Re}^{4,429} \left(\frac{e_a}{s_a} \right)^{0,236} \left(\frac{e_a}{L_a} \right)^{3,767} \gamma^{0,92} \right)^{0,1} \quad (4.10)$$

- Pour l'insert Ailette3 :

$$f = 16,5 \text{ Re}^{-0,7422} \left(\frac{e_a}{s_a} \right)^{-0,2659} \left(\frac{e_a}{L_a} \right)^{0,3053} \gamma^{-0,1856} \left(1 + 7,669 \cdot 10^{-8} \text{ Re}^{4,429} \left(\frac{e_a}{s_a} \right)^{0,236} \left(\frac{e_a}{L_a} \right)^{3,767} \gamma^{0,92} \right)^{0,1} \quad (4.11)$$

Les corrélations ainsi obtenues permettent de lisser les points expérimentaux avec une précision :

- pour l'insert Ailette2 : inférieure à 4% pour des débits d'azote supérieurs à 4 NL.min⁻¹ ;
- pour l'insert Ailette3, inférieure à 5% pour des débits d'azote supérieurs à 5 NL.min⁻¹.

De plus, l'écart entre les points expérimentaux et la corrélation de Manglik & Bergles (1995) est de l'ordre de 50 à 60% pour l'Ailette2, alors qu'il est de 40 à 50% pour l'Ailette3. Cette différence se retrouve avec la correction du facteur multiplicatif du coefficient de frottement qui est plus importante pour l'Ailette2 que pour l'Ailette3. La figure suivante illustre ce phénomène et montre que l'effet de la rugosité relative due au dépôt catalytique est plus important pour l'Ailette2 que pour l'Ailette3. Par conséquent, pour les ailettes décalées, l'impact de la rugosité sur les pertes de charge est d'autant plus important que le diamètre hydraulique est petit. Enfin, dans les deux cas, l'effet de la rugosité relative décroît avec l'augmentation du débit, pour des débits d'azote inférieurs à 5 NL.min⁻¹ puis, pour les débits supérieurs, il devient constant et le rapport des pertes de charge vaut alors 1,7 pour l'Ailette2 et 1,5 pour l'Ailette3.

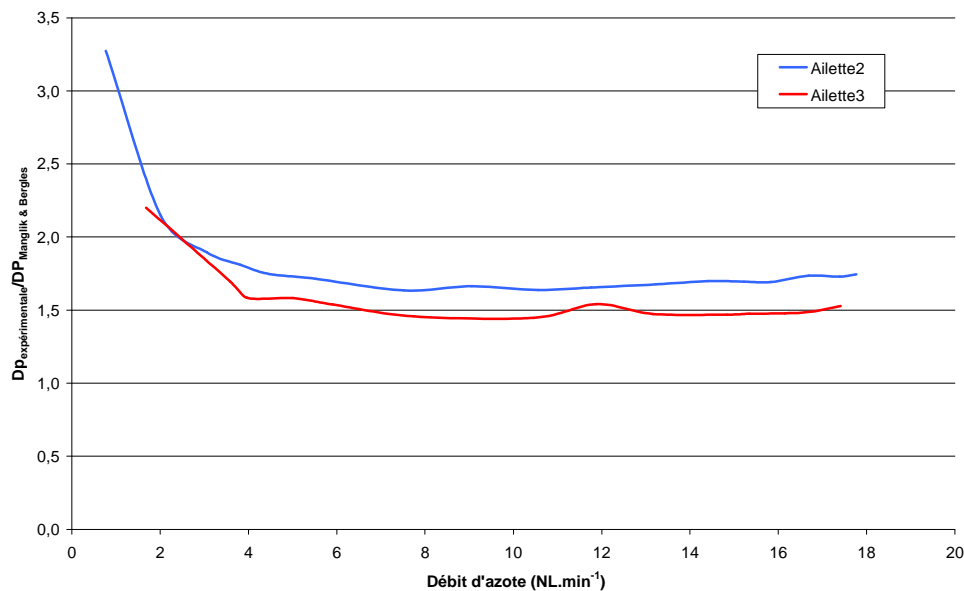


Figure 4.25 : Rapport des pertes de charge expérimentales avec celles obtenues avec la corrélation de Manglik & Bergles (1995) en prenant en compte l'épaisseur du catalyseur en fonction du débit d'azote pour Ailette2 et Ailette3 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante

La corrélation de Manglik & Bergles (1995) est ajustée pour les deux inserts Ailette2 et Ailette3 afin de représenter au mieux les points expérimentaux.

Pour les ailettes décalées, l'impact de la rugosité sur les pertes de charge est d'autant plus important que le diamètre hydraulique est petit. De plus, dans les deux cas, il est constant pour des débits d'azote supérieurs à 5 NL.min⁻¹.

3.1.2. Distribution des temps de séjour

De manière analogue à ce qui a été fait avec l'ailette droite, on a cherché à identifier le nombre de RPAC en série qui représente au mieux la DTS dans chacune des structures. Les valeurs identifiées sont portées sur la figure suivante (fig. 4.26)

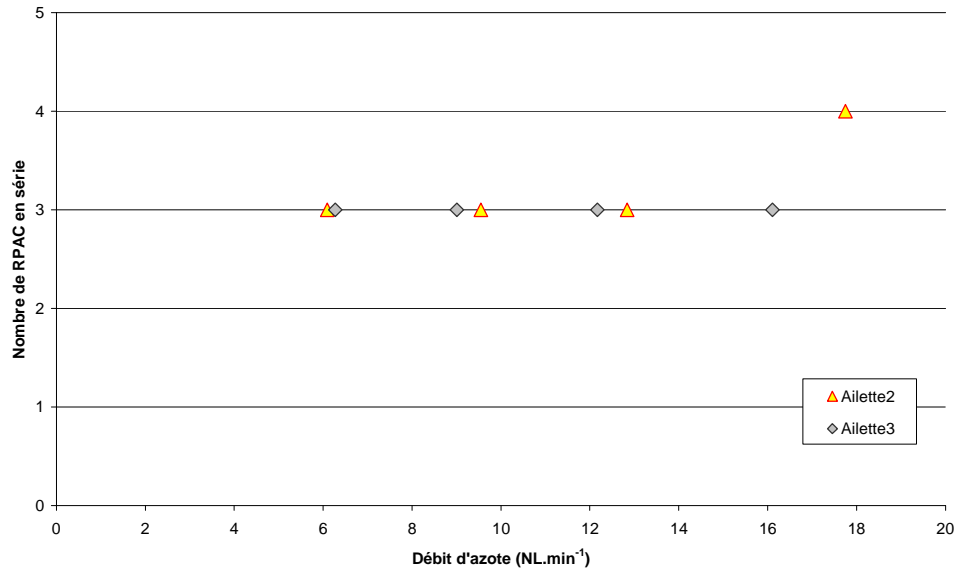


Figure 4.26 : Nombre de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) en série en fonction du débit d'azote pour Ailette2 et Ailette3 avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante

Les deux inserts ont un comportement hydrodynamique identique. A partir d'un débit d'azote de 6 NL.min⁻¹, le nombre de bacs en série reste pratiquement constant et inférieur à 5 (compris entre 3 à 4), sans augmentation significative avec le débit. Dans ces conditions, les inserts Ailettes2 et Ailettes3 présentent un caractère moins piston que l'ailette droite.

L'hydrodynamique de l'écoulement dans les réacteurs munis d'ailettes décalées (Ailette2 et Ailette3) peut être représentée par 3 à 4 bacs en série et s'avère donc ne pas être aussi piston que l'hydrodynamique dans l'ailette droite.

3.1.3. Transfert thermique

Nous avons là aussi cherché à qualifier les performances thermiques des structures, en estimant le coefficient de Colburn en fonction du nombre de Reynolds (figure 4.27).

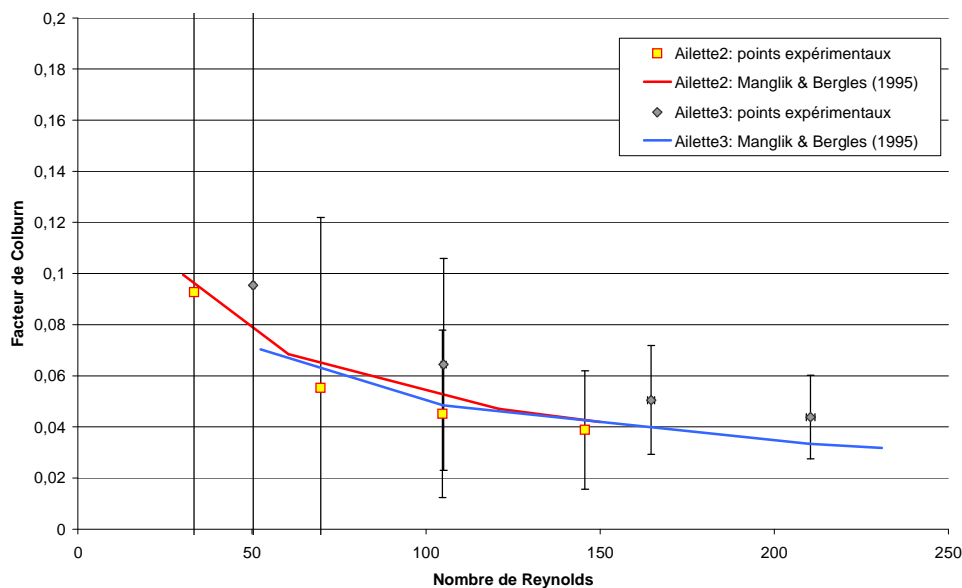


Figure 4.27 : Facteur de Colburn en fonction du nombre de Reynolds pour Ailette2 et Ailette3 avec $p_s=2$ bar rel. et $T_{\text{réacteur}}=240^{\circ}\text{C}$: comparaison des points expérimentaux avec la corrélation de Manglik & Bergles (1978)

D'après la figure 4.24, la corrélation de Manglik & Bergles (1995) (équation 1.30) semble adaptée pour modéliser les phénomènes de transfert thermique au sein du réacteur muni d'ailettes décalées (Ailette2 et Ailette3) malgré l'importance des incertitudes de mesure. L'Ailette3 présente un meilleur coefficient de transfert thermique expérimental que l'Ailette2, mais nous préférons rester prudents compte tenu de l'importance des incertitudes de mesures.

La corrélation de Manglik & Bergles (1995) est représentative des transferts thermiques dans le réacteur muni d'ailettes décalées (Ailette2 et Ailette3).

3.2. Etude en réaction chimique

3.2.1. Ailette2

3.2.1.1. Etude cinétique

La figure suivante montre que le réacteur muni de l'insert Ailette2 peut atteindre un taux de conversion en méthanol de 100%. De plus, la comparaison avec les modèles cinétiques de la littérature met en avant la disparité des différentes expressions, déjà mise en évidence précédemment. Dans les deux groupes de modèles, la loi de Agrell *et al.* (2005) est choisie pour l'étude cinétique car sa courbure avec une augmentation rapide de la vitesse de réaction jusqu'à 100% est proche de celle des points expérimentaux.

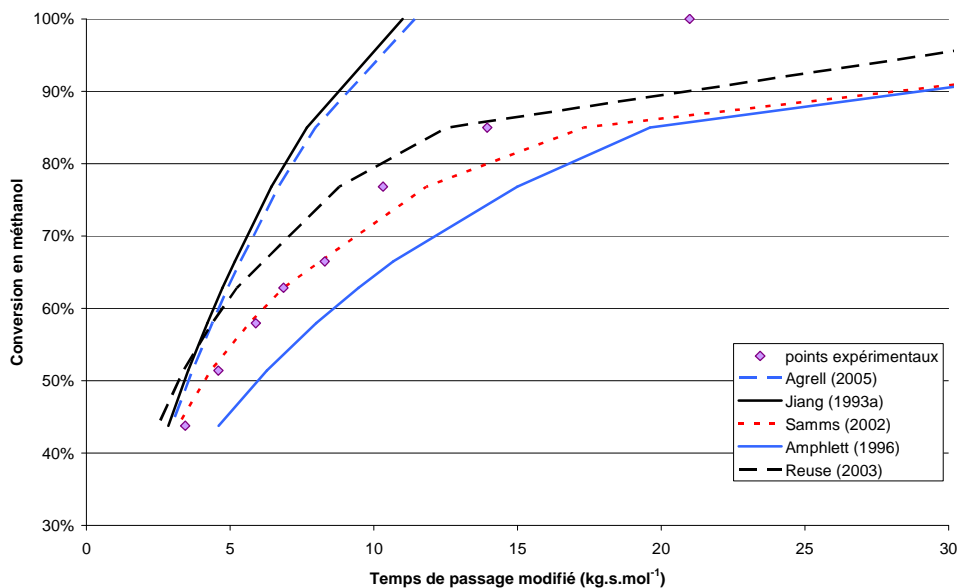


Figure 4.28 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette2 avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2\text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5\text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec les modèles cinétique de la littérature

Les mesures de conversion en méthanol en fonction de la température, faites au point nominal de fonctionnement, permettent d'utiliser la méthode d'Arrhenius en reportant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température, comme le montre la figure suivante.

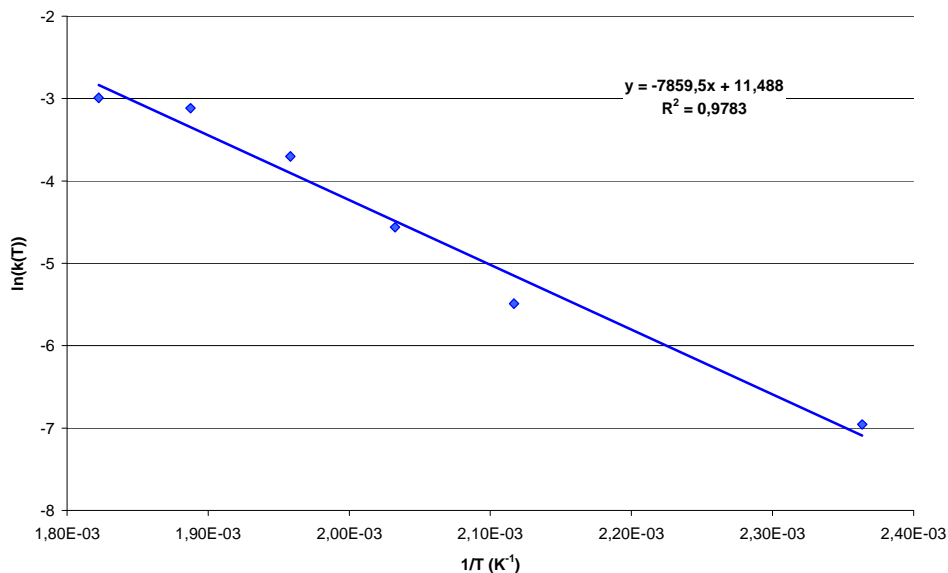


Figure 4.29 : Logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température pour la détermination de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel selon la méthode d'Arrhenius pour des températures comprises entre 240 et 280°C avec la loi cinétique de Agrell et al. (2005) et pour l'insert Ailette2

La pente de la droite permet ainsi de déduire l'énergie d'activation et l'ordonnée à l'origine, le facteur pré-exponentiel : $E = 65344\text{ J.mol}^{-1}$ et $k_0 = 9,75 \cdot 10^4\text{ mol.kg}_{cata}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-0,09}$.

Le calcul de la conversion en méthanol en fonction de la température montre que la loi cinétique représente bien les points expérimentaux (figure 4.30).

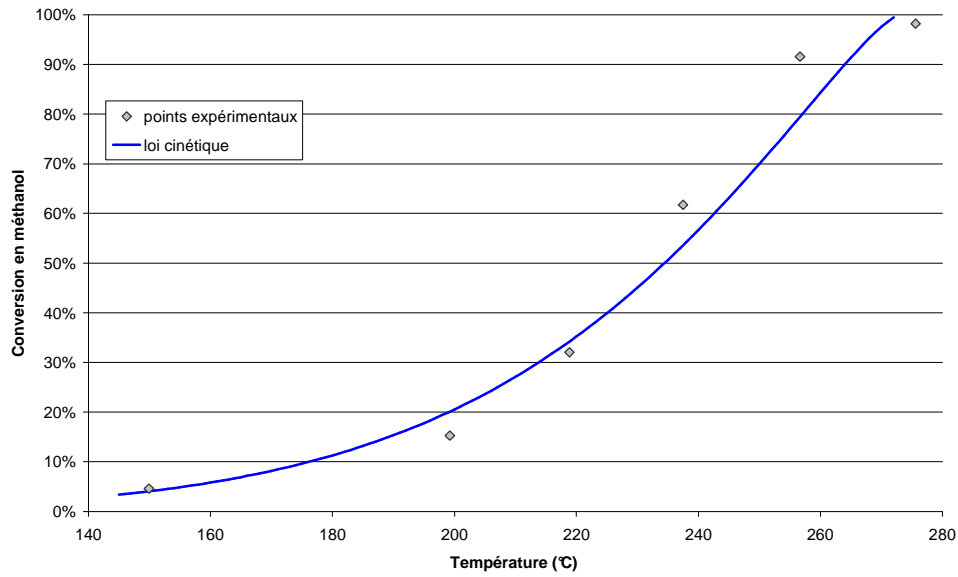


Figure 4.30 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour l'insert Ailette2 avec $p_s = 2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec le modèle cinétique déterminé précédemment

La comparaison entre le modèle cinétique et les points expérimentaux obtenus lors de la variation en débit de réactif entrant montre cependant que le modèle sous-estime la conversion en méthanol (figure ci-dessous).

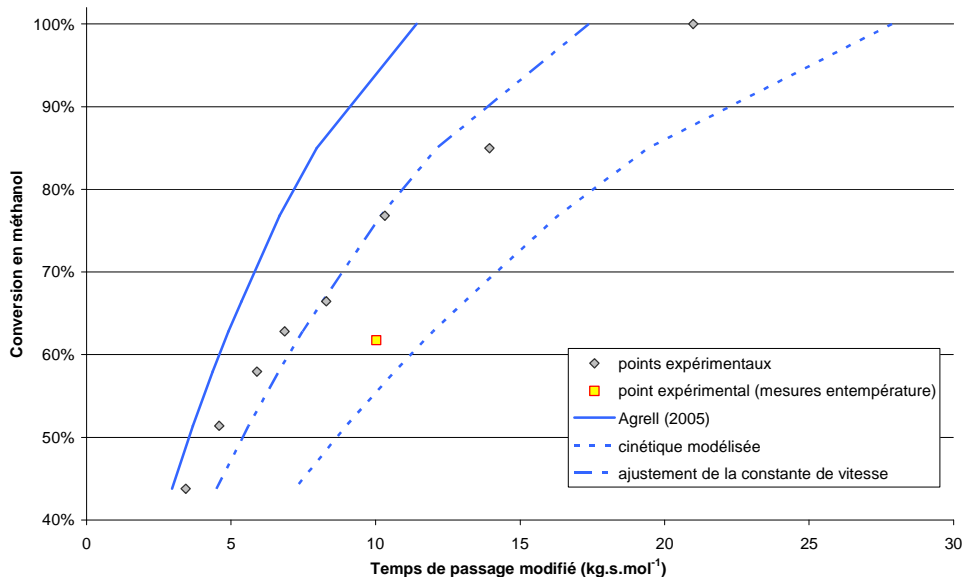


Figure 4.31 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette2 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec modèle cinétique déterminé précédemment et ajustement pour modéliser l'activité initiale du catalyseur

Ceci peut à nouveau être imputé à la baisse de l'activité du catalyseur observée pendant les essais : entre le début des essais (qui correspondent à la variation du débit de réactifs entrant avec les points gris) et la fin (variation de la température au point nominal avec le point jaune), il y a une baisse d'activité du catalyseur d'environ 20% (figure 4.32).

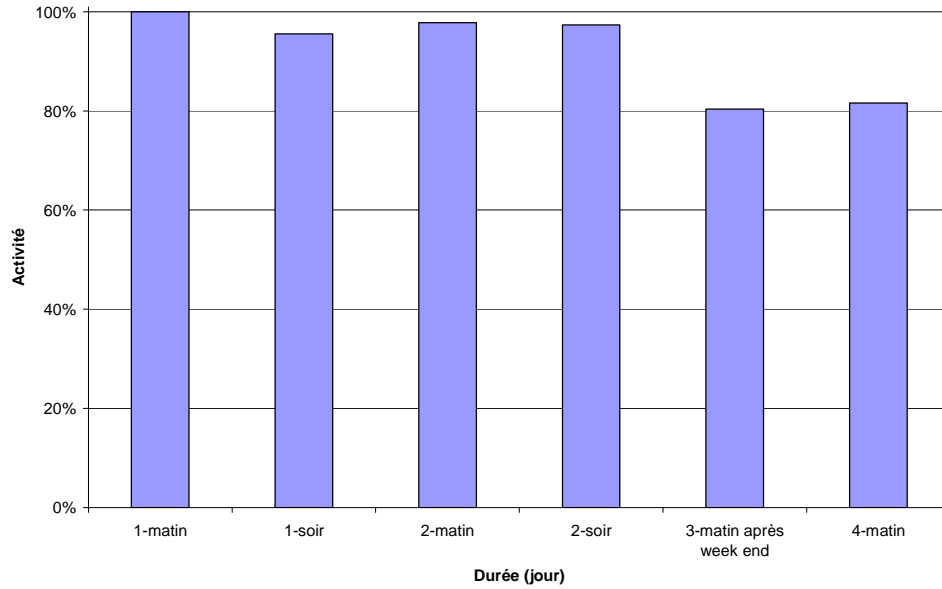


Figure 4.32 : Evolution de l'activité du catalyseur au cours du temps pour l'insert Ailette2 avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $T = 240^\circ\text{C}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$

Pour établir la cinétique de réaction initiale du catalyseur, la constante de vitesse du modèle cinétique déterminée précédemment est ajustée de manière à ce qu'il représente au mieux les points expérimentaux. On trouve $k(T) = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,09}$, soit un facteur pré-exponentiel de $k_0 = 1,56 \cdot 10^5 \text{ mol.kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,09}$ en supposant que l'énergie d'activation n'est pas influencée par la baisse d'activité du catalyseur.

Le modèle cinétique pour le réacteur muni de l'insert Ailette2 est issu de la loi de Agrell et al. (2005) et son adaptation par rapport aux points expérimentaux donne l'expression cinétique suivante :

$$r_{VR} = 1,56 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-65344}{RT}\right) p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,26} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0,03} p_{\text{H}_2}^{-0,2} \quad (4.12)$$

3.2.1.2. Sélectivité de la réaction

Il n'y a eu aucune production de monoxyde de carbone lors des essais. Le réacteur muni de l'insert Ailette2 a donc une sélectivité de 100% en dioxyde de carbone, valeur bien supérieure à la sélectivité théorique (figure 4.33). Ceci est un résultat très favorable pour cette ailette.

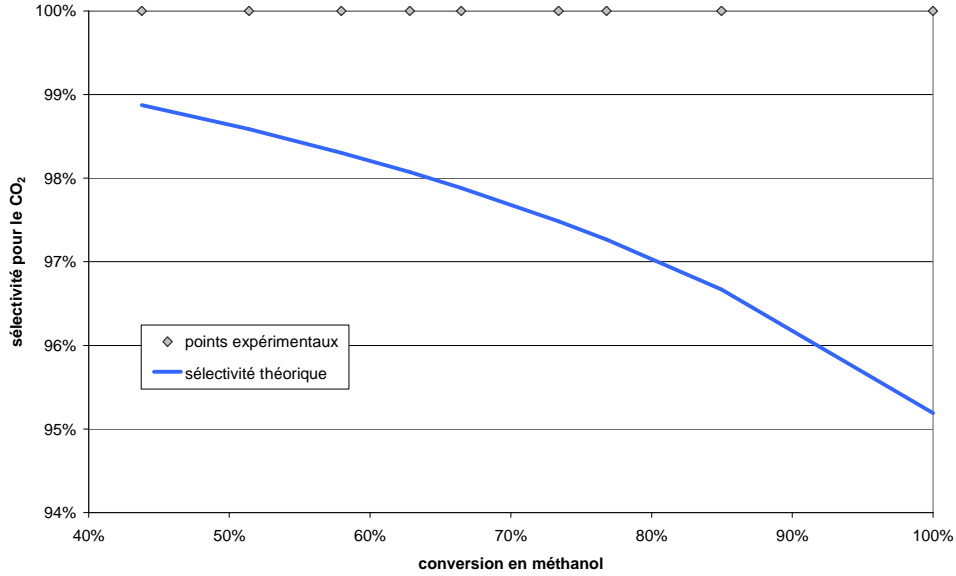


Figure 4.33 : Sélectivité pour le CO_2 en fonction du taux de conversion en méthanol pour l'insert Ailette2 avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $T=240^\circ\text{C}$ et $Q_{\text{N}_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec la sélectivité théorique

3.2.2. Ailette3

3.2.2.1. Etude cinétique

La figure 4.34 ci-dessous montre que le réacteur muni de l'insert Ailette3 peut atteindre une conversion de 100%.

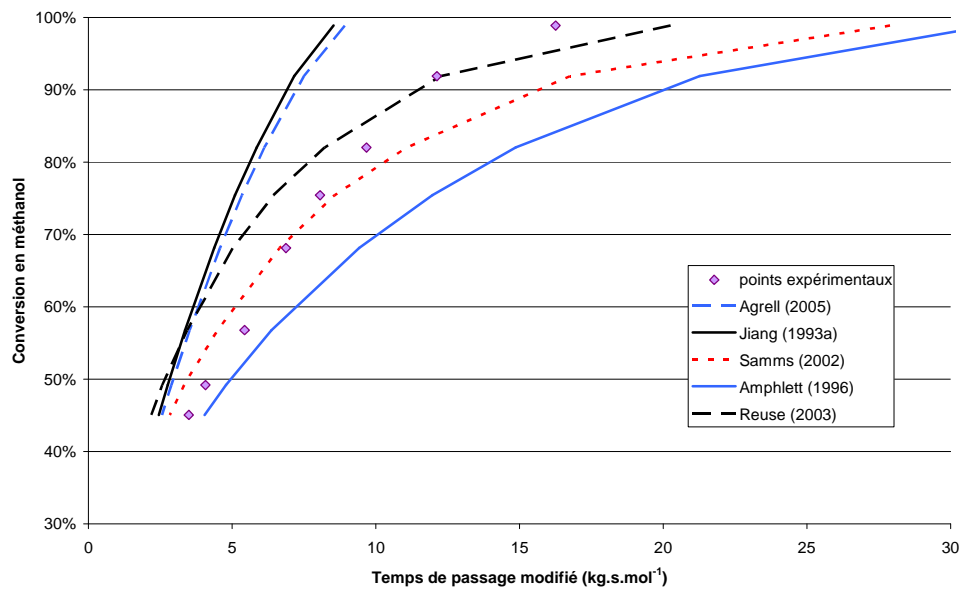


Figure 4.34 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette3 avec $T=240^\circ\text{C}$, $p_s = 2 \text{ bar rel.}$ et $Q_{\text{N}_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec les modèles cinétique de la littérature

Comme pour les autres inserts, les lois cinétiques de la littérature donnent des résultats dispersés et aucune ne modélise parfaitement les points expérimentaux. De même que pour l'Ailette 2, la loi de Agrell *et al.* (2005) permet de bien représenter les points expérimentaux.

Les mesures de conversion en méthanol en fonction de la température, faites au point nominal de fonctionnement, permettent d'utiliser la méthode d'Arrhenius en reportant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température, comme le montre la figure 4.35.

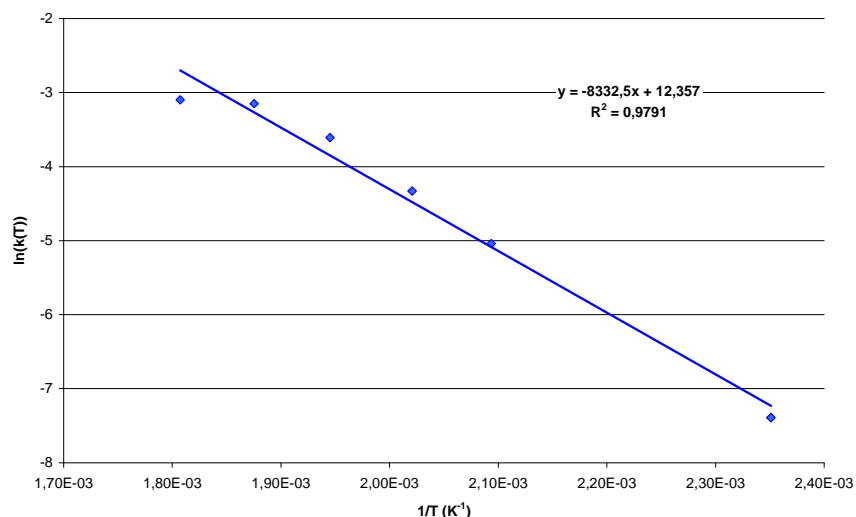


Figure 4.35 : Logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température pour la détermination de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel selon la méthode d'Arrhenius pour des températures comprises entre 240 et 280°C avec la loi cinétique de Agrell *et al.* (2005) et pour l'insert Ailette3

La pente de la droite permet ainsi de déduire l'énergie d'activation et l'ordonnée à l'origine, le facteur pré-exponentiel : $E = 69276 \text{ J.mol}^{-1}$ et $k_0 = 2,33 \cdot 10^5 \text{ mol.kg}_{cata}^{-1} .s^{-1} .Pa^{-0,09}$.

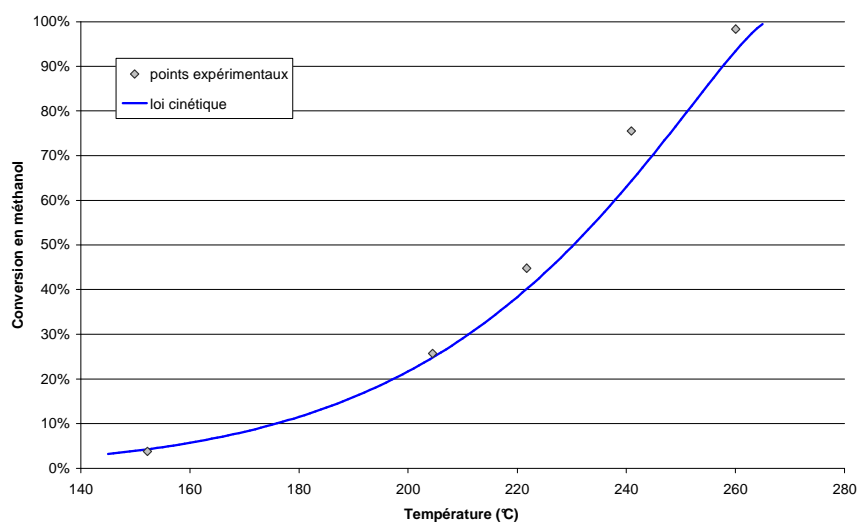


Figure 4.36 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour l'insert Ailette3 avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec le modèle cinétique trouvé précédemment

Le calcul de la conversion en méthanol en fonction de la température montre que la loi cinétique représente bien les points expérimentaux (figure 4.36).

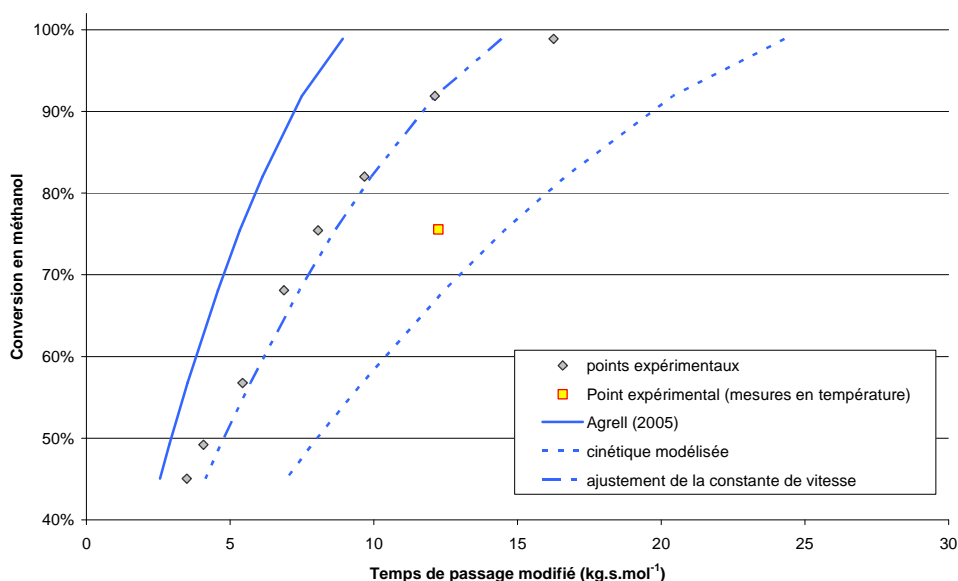


Figure 4.37 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour l'insert Ailette3 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec modèle cinétique déterminé précédemment et ajustement pour modéliser l'activité initiale du catalyseur

La comparaison entre le modèle cinétique et les points expérimentaux obtenus lors de la variation en débit de réactif entrant montre là encore que le modèle sous-estime la conversion en méthanol (figure 4.34). Ceci est toujours dû à la baisse de l'activité du catalyseur observée pendant les essais : entre le début des essais (qui correspondent à la variation du débit de réactifs entrant avec les points gris) et la fin (variation de la température au point nominal avec le point jaune), il y a une baisse d'activité du catalyseur d'environ 20% (figure 4.38).

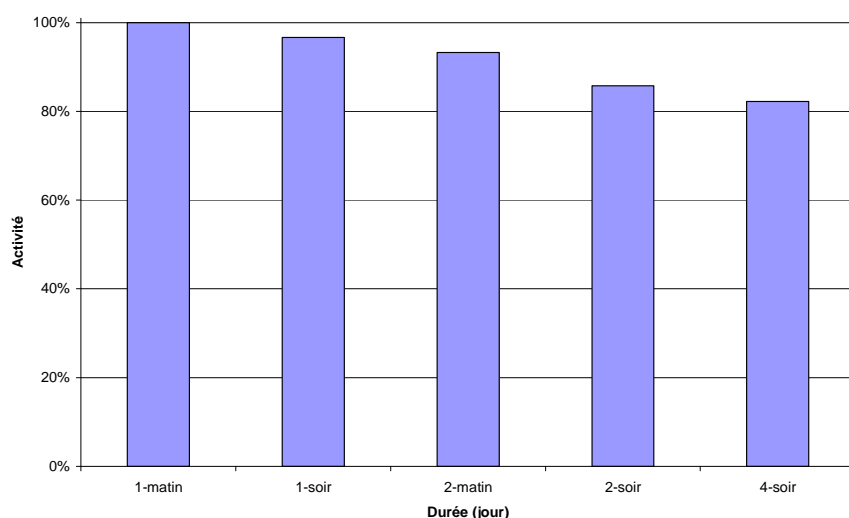


Figure 4.38 : Evolution de l'activité du catalyseur au cours du temps pour l'insert Ailette3 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$

Pour représenter la cinétique de réaction initiale du catalyseur, la constante de vitesse du modèle cinétique déterminée précédemment est ajustée de manière à ce qu'il représente au mieux les points expérimentaux. On trouve $k(T) = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,09}$, soit un facteur pré-exponentiel de $k_0 = 3,91 \cdot 10^5 \text{ mol.kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,09}$ en supposant que l'énergie d'activation n'est pas influencée par la baisse d'activité du catalyseur.

Le modèle cinétique pour le réacteur muni de l'insert Ailette3 est issu de la loi de Agrell et al. (2005) et son adaptation par rapport aux points expérimentaux donne l'expression cinétique suivante :

$$r_{VR} = 3,91 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-69276}{R T}\right) p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,26} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0,03} p_{\text{H}_2}^{-0,2} \quad (4.13)$$

3.2.2.2. Sélectivité de la réaction

Le graphique suivant montre que la concentration en monoxyde de carbone en sortie du réacteur est comprise entre 0,09 et 0,04 mol.m⁻³ ce qui représente 0,13 à 0,05% de la concentration totale.

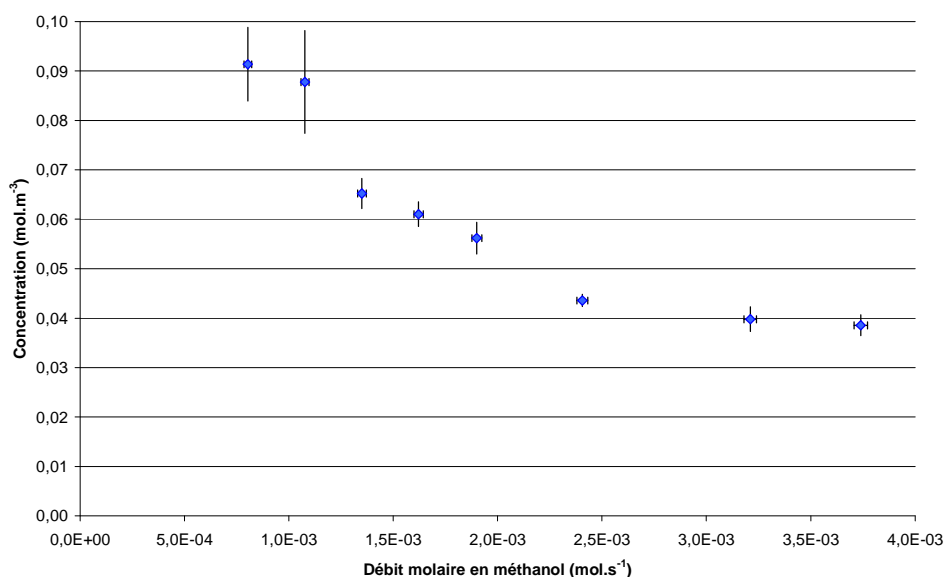


Figure 4.39 : Concentration en monoxyde de carbone à la sortie du réacteur en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour l'insert Ailette3 avec $T=240^\circ\text{C}$, $p_s=2 \text{ bar rel.}$ et $Q_{\text{N}_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$

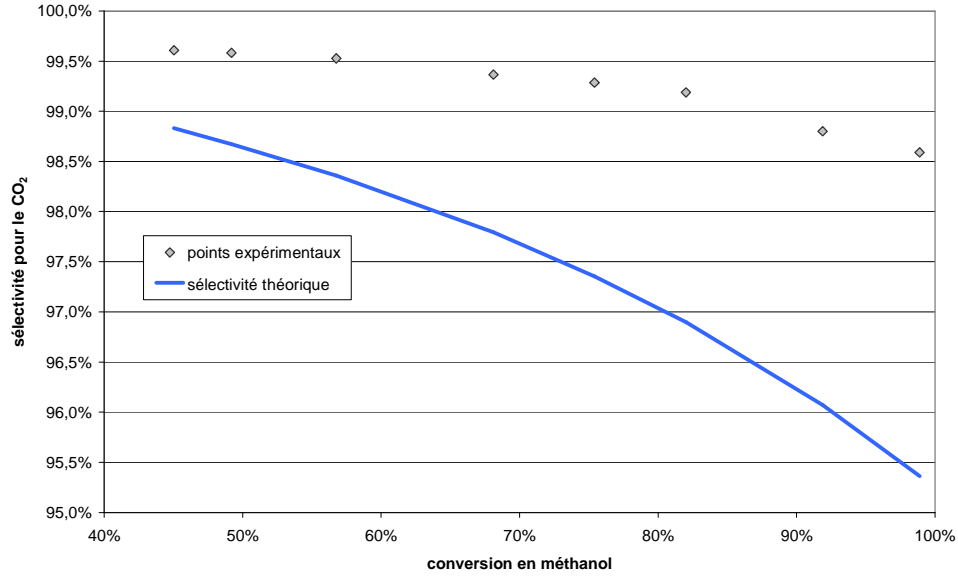


Figure 4.40 : Sélectivité pour le CO₂ en fonction du taux de conversion en méthanol pour l'insert Ailette3 avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec la sélectivité théorique

D'après la figure ci-dessus, la sélectivité pour le dioxyde de carbone est importante (supérieure à 98,5%). Elle diminue lentement lorsque la conversion en méthanol augmente. De plus, comme pour l'insert Ailette1, les points expérimentaux donnent une sélectivité beaucoup plus importante que le calcul théorique. La sélectivité théorique diminue aussi lorsque la conversion augmente.

4. Mousses métalliques

4.1. Etude thermo-hydraulique

4.1.1. Pertes de charge

Les valeurs expérimentales de pertes de charge sont portées dans la figure 4.38 ci-dessous.

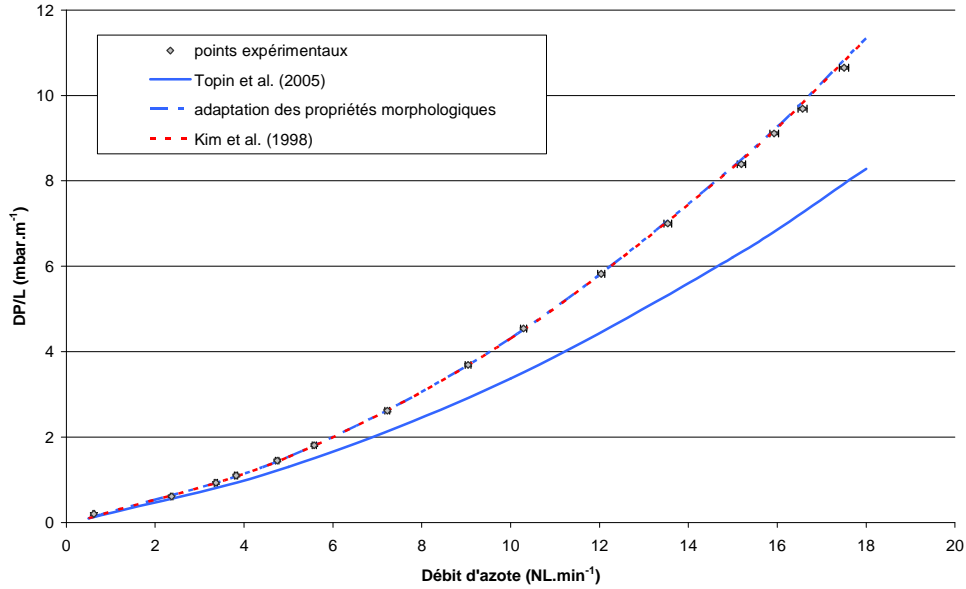


Figure 4.41 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote pour les mousses avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des points expérimentaux aux corrélations de Topin et al. (2005) et de Kim et al. (1998)

Les pertes de charge expérimentales sont supérieures à celles prédites par la corrélation de Topin *et al.* (2005) (équation 1.38) avec les données morphologiques de la mousse étudiée à l'IUSTI (figure 4.41). Le revêtement catalytique diminue la porosité de la mousse et modifie sa morphologie ce qui explique cet écart. Ainsi, l'ajustement du terme de passabilité β (terme dépendant de la morphologie de la mousse et qui intervient dans l'effet inertiel de l'équation de Darcy-Forchheimer) permet d'ajuster la corrélation. Le terme de perméabilité reste le même. La corrélation pour le calcul des pertes de charge en fonction des propriétés morphologiques de la mousse est la suivante :

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{\mu}{2,81 \cdot 10^{-8}} u + 790 \rho u^2 \quad (4.14)$$

Enfin, la corrélation de Kim *et al.* (1998) pour le calcul du coefficient de frottement (équation 1.35) utilise aussi un terme de perméabilité et un coefficient d'inertie. Ce coefficient d'inertie peut être rapporté à la passabilité ajustée précédemment et vaut donc :

$$C_E = K^{0,5} \beta = 0,132 \quad (4.15)$$

Les corrélations de Topin et al. (2005) et Kim et al. (1998) modélisent bien les points expérimentaux avec une erreur inférieure à 2% pour des débits d'azote supérieurs à 4NL.min^{-1} .

Les corrélations de Topin et al. (2005) et Kim et al. (1998) sont représentatives des points expérimentaux pour les propriétés morphologiques de la mousse : $\beta=790$ et $K=2,81.10^{-8} \text{ m}^2$. Ces propriétés sont donc utilisées pour les calculs du coefficient de transfert thermique.

4.1.2. Distribution des temps de séjour

De manière analogue à ce qui a été fait avec les ailettes, nous avons cherché à identifier le nombre de RPAC en série qui représente au mieux la DTS dans les mousses. Les valeurs identifiées sont portées sur la figure suivante (figure. 4.42)

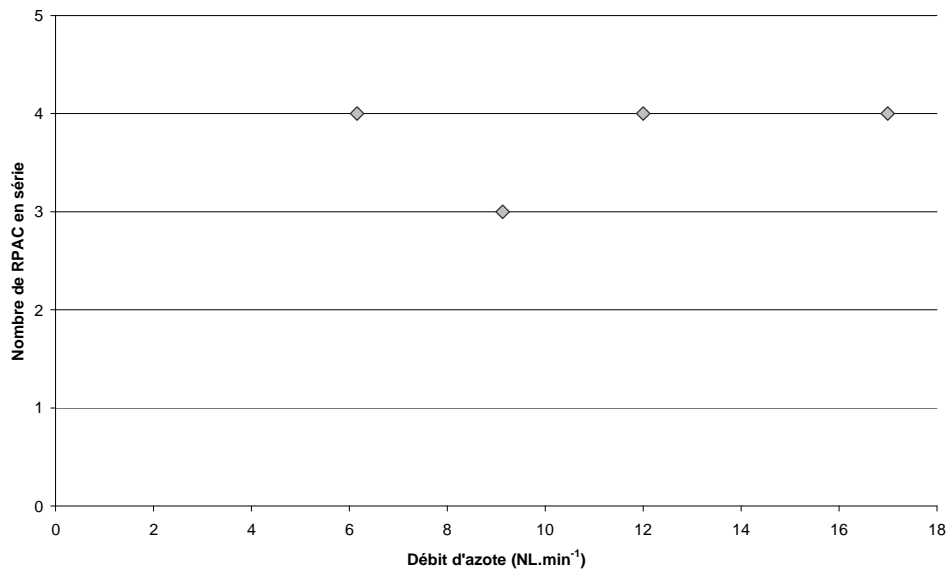


Figure 4.42 : Nombre de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) en série en fonction du débit d'azote pour les mousses avec $p_s=2 \text{ bar rel.}$ et à température ambiante

Les mousses métalliques ont un comportement hydrodynamique identique aux ailettes décalées. A partir d'un débit d'azote de 6NL.min^{-1} , le nombre de bacs en série reste pratiquement constant et inférieur à 5 (compris entre 3 à 4), sans augmentation significative avec le débit. Dans ces conditions, les mousses métalliques présentent un caractère moins piston que l'ailette droite.

L'hydrodynamique de l'écoulement dans les réacteurs munis de mousses métalliques peut être représentée par 3 à 4 bacs en série et s'avère donc ne pas être aussi piston que l'hydrodynamique dans l'ailette droite. Mais, elle est identique à l'écoulement dans le réacteur muni d'ailettes décalées.

4.1.3. Transfert thermique

Examinons maintenant les performances thermiques.

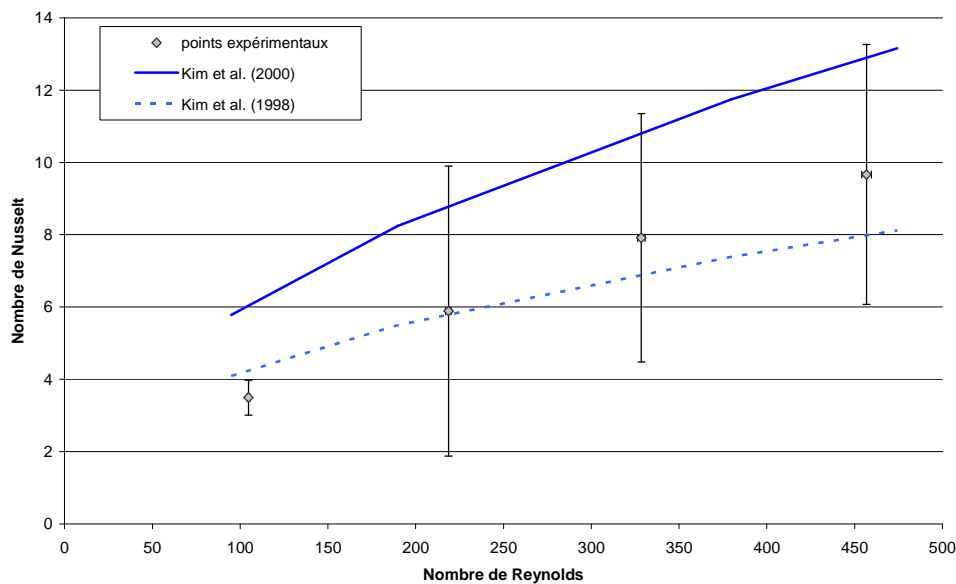


Figure 4.43 : Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds pour les mousses avec $p_s=2$ bar rel. et $T_{\text{réacteur}}=240^{\circ}\text{C}$: comparaison des points expérimentaux avec les corrélations de Kim et al. (1998 et 2000)

D'après le graphique précédent, les coefficients de transfert thermique mesurés expérimentalement sont bien représentés par les corrélations de Kim et al. (1998 et 2000) (équations 1.36 et 1.37). Les deux corrélations ne sont pas construites sur les mêmes surfaces de transfert thermique. La corrélation de Kim et al. (1998) est construite sur la surface projetée des mousses qui correspond donc à la surface primaire alors que la corrélation de Kim et al. (2000) se base sur la surface d'échange totale c'est-à-dire la surface primaire et la surface développée par la mousse en prenant en compte une efficacité d'ailette. Ainsi, les coefficients de transfert thermique calculés par la corrélation de Kim et al. (2000) sont meilleurs que ceux obtenus avec celle de Kim et al. (1998).

Les corrélations de Kim et al. (1998 et 2000) sont représentatives des transferts thermiques dans le réacteur muni de mousses métalliques. La corrélation de Kim et al. (1998) est utilisée pour la modélisation.

4.2. Etude en réaction chimique

4.2.1. Etude cinétique

La figure 4.41 ci-dessous montre que le réacteur muni de mousses métalliques peut atteindre une conversion de 100%.

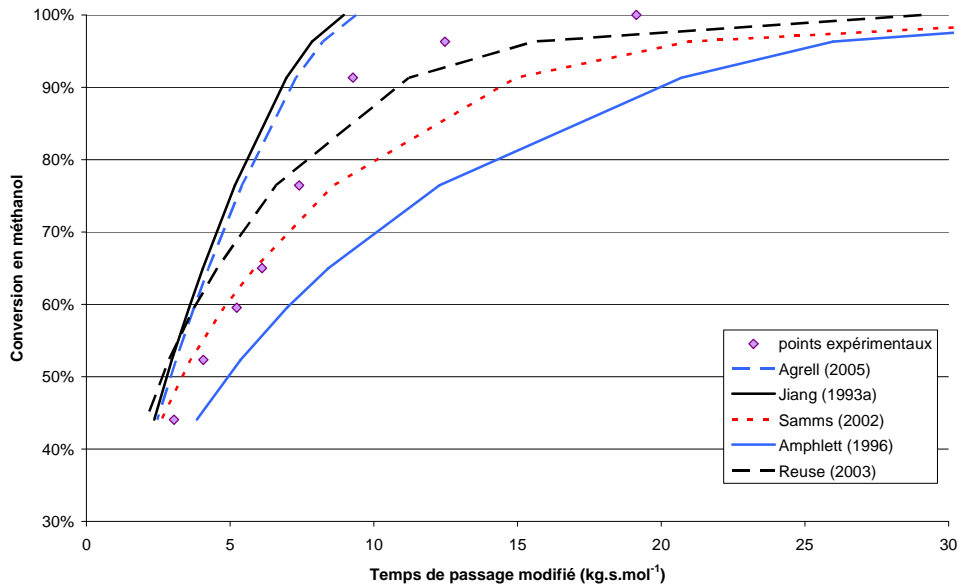


Figure 4.44 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les mousses avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2\text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5\text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec les modèles cinétique de la littérature

Comme pour les autres inserts, les lois cinétiques de la littérature donnent des résultats dispersés et aucune ne modélise parfaitement les points expérimentaux. Sur les deux groupes de modèles cinétiques, la loi de Agrell *et al.* (2005) est choisie car sa courbure avec une augmentation rapide de la vitesse de réaction jusqu'à 100% est proche de celle des points expérimentaux.

Les mesures de conversion en méthanol en fonction de la température, faites au point nominal de fonctionnement, permettent d'utiliser la méthode d'Arrhenius en reportant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température, comme le montre la figure suivante.

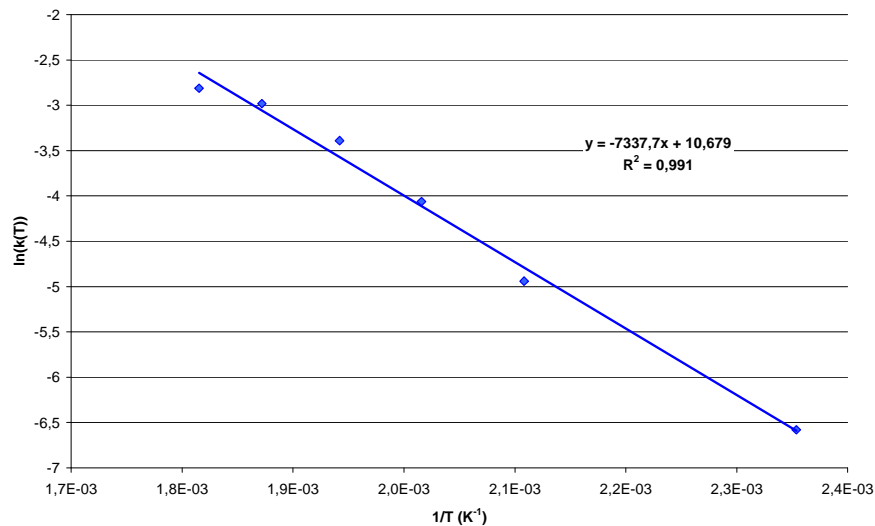


Figure 4.45 : Logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température pour la détermination de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel selon la méthode d'Arrhenius pour des températures comprises entre 240 et 280°C avec la loi cinétique de Agrell *et al.* (2005) et pour les mousses

La pente de la droite permet ainsi de déduire l'énergie d'activation et l'ordonnée à l'origine, le facteur pré-exponentiel : $E = 61006 J.mol^{-1}$ et $k_0 = 4,34 \cdot 10^4 mol.kg_{cata}^{-1}.s^{-1}.Pa^{-0,09}$.

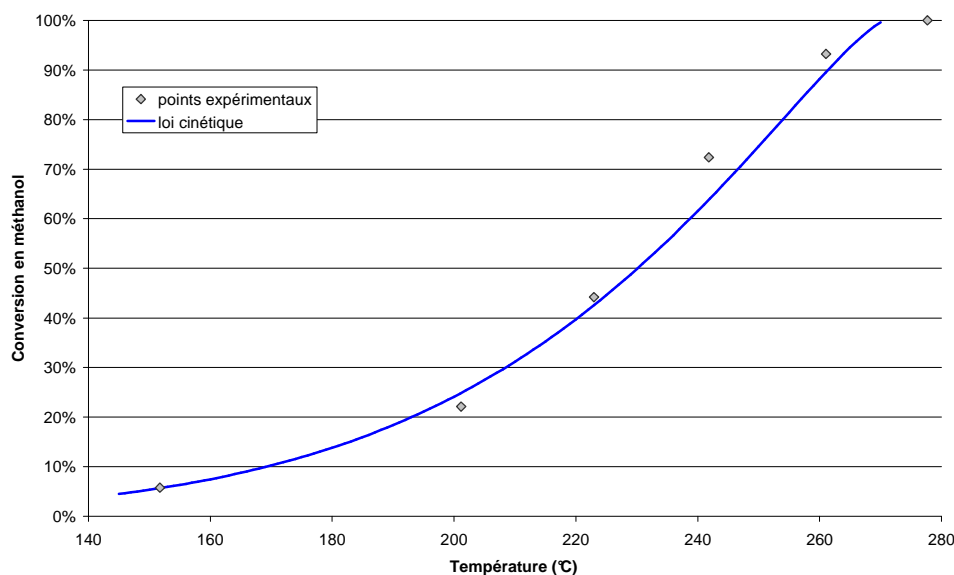


Figure 4.46 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour les mousses avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec le modèle cinétique déterminé précédemment

Le calcul de la conversion en méthanol en fonction de la température montre que la loi cinétique représente bien les points expérimentaux (figure 4.46).

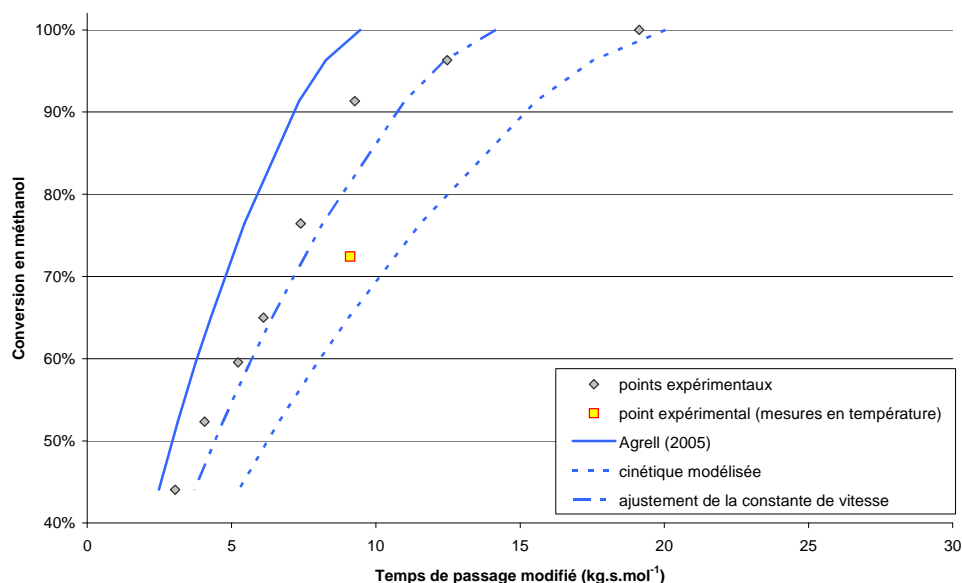


Figure 4.47 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les mousses avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec modèle cinétique déterminé précédemment et ajustement pour modéliser l'activité initiale du catalyseur

La comparaison entre le modèle cinétique et les points expérimentaux obtenus lors de la variation en débit de réactif entrant montre que le modèle sous-estime la conversion en méthanol (figure 4.47 ci-

dessus). Ceci est dû à la baisse de l'activité du catalyseur observée pendant les essais : entre le début des essais (qui correspondent à la variation du débit de réactifs entrant avec les points gris) et la fin (variation de la température au point nominal avec le point jaune), il y a une baisse d'activité du catalyseur d'environ 20% (figure 4.48).

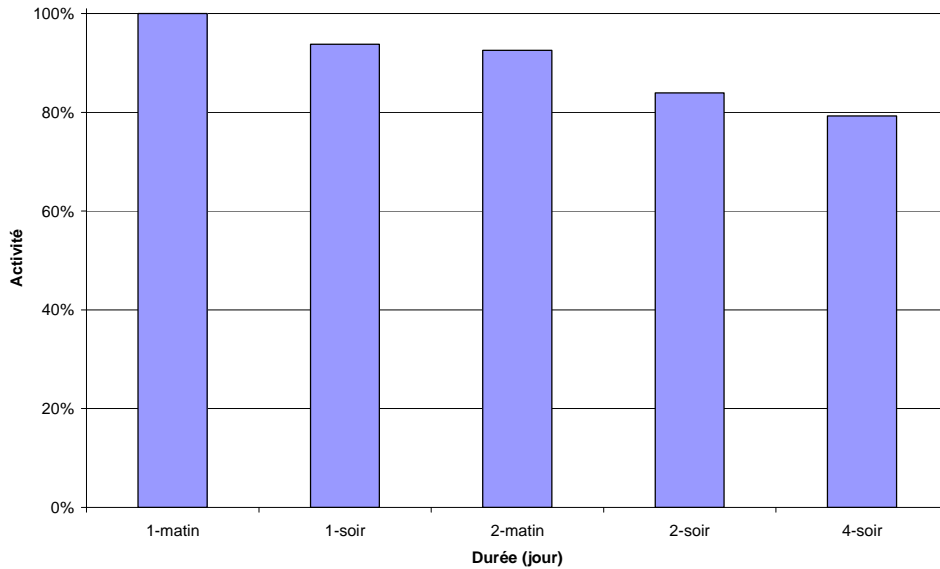


Figure 4.48 : Evolution de l'activité du catalyseur au cours du temps pour les mousses avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $T = 240^\circ\text{C}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$

Pour représenter la cinétique de réaction initiale du catalyseur, la constante de vitesse du modèle cinétique déterminée précédemment est ajustée de manière à ce qu'il représente au mieux les points expérimentaux. On trouve $k(T) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,09}$, soit un facteur pré-exponentiel de $k_0 = 6,11 \cdot 10^4 \text{ mol.kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0,09}$ en supposant que l'énergie d'activation n'est pas influencée par la baisse d'activité du catalyseur.

Le modèle cinétique pour le réacteur muni des mousses métalliques est issu de la loi de Agrell et al. (2005) et son adaptation par rapport aux points expérimentaux donne l'expression cinétique suivante :

$$r_{VR} = 6,11 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{-61006}{RT}\right) p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{0,26} p_{\text{H}_2\text{O}}^{0,03} p_{\text{H}_2}^{-0,2} \quad (4.16)$$

4.2.2. Sélectivité de la réaction

Le graphique ci-dessous (figure 4.49) montre que la concentration en monoxyde de carbone en sortie du réacteur est comprise entre 0,108 et 0,07 mol.m^{-3} , ce qui représente 0,13 à 0,09% de la concentration totale.

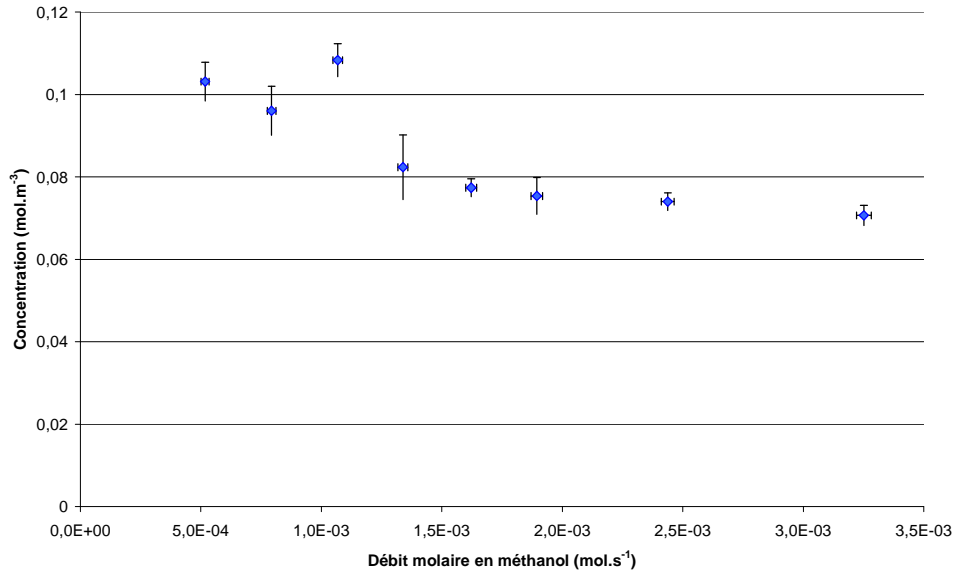


Figure 4.49 : Concentration en monoxyde de carbone à la sortie du réacteur en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour les mousses avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2\text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5\text{ NL.min}^{-1}$

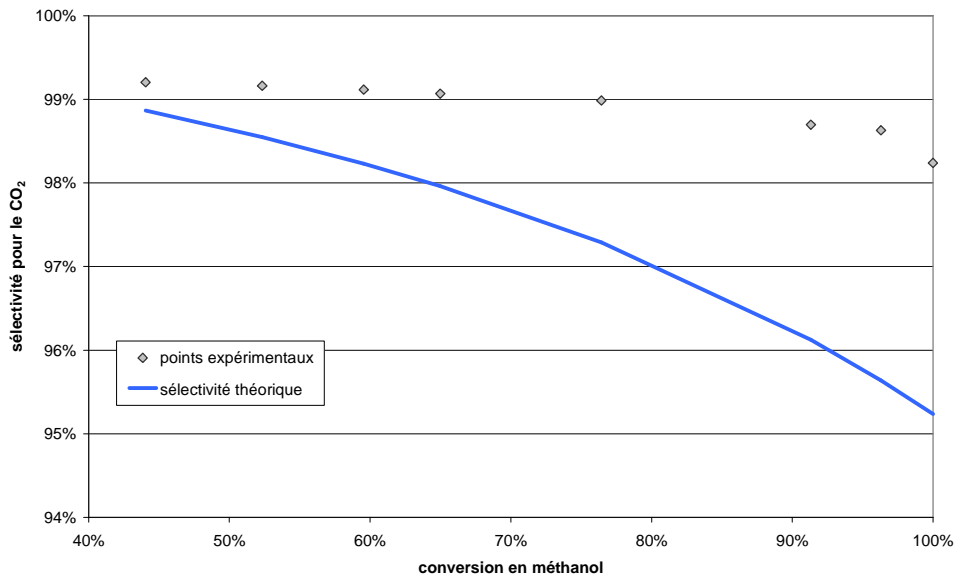


Figure 4.50 : Sélectivité pour le CO₂ en fonction du taux de conversion en méthanol pour les mousses avec $p_s=2\text{ bar rel.}$, $T=240^{\circ}\text{C}$ et $Q_{N_2}=5\text{ NL.min}^{-1}$

D'après la figure ci-dessus, la sélectivité pour le dioxyde de carbone est importante. Jusqu'à une conversion en méthanol de 80%, la sélectivité est supérieure à 99% puis elle diminue lorsque la conversion en méthanol augmente mais reste supérieure à 98%. De plus, de la même manière que pour l'insert Ailette1, les points expérimentaux donnent une sélectivité beaucoup plus importante que le calcul théorique.

5. Lit fixe

5.1. Etude thermo-hydraulique

5.1.1. Pertes de charge

Les valeurs expérimentales de pertes de charge sont portées dans la figure 4.51 ci-dessous.

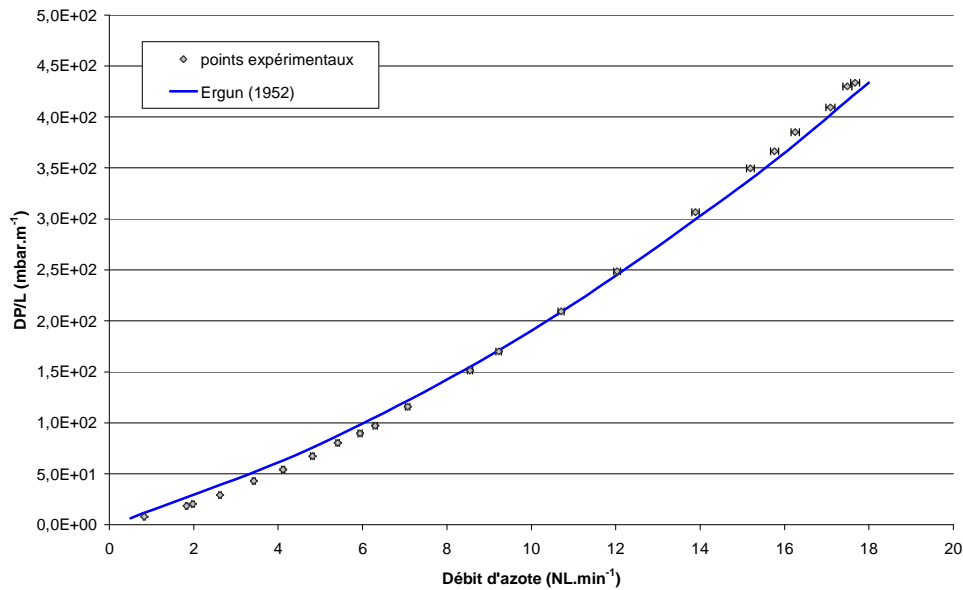


Figure 4.51 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote pour le lit fixe avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des points expérimentaux avec la corrélation de Ergun (1952)

La mesure des pertes de charge en lit fixe permet d'obtenir la porosité du lit. Ainsi, la loi de Ergun (1952) (équation 1.1) corréle bien les points expérimentaux pour une porosité de 49%.

La porosité du lit fixe est de 49%.

5.1.2. Distribution des temps de séjour

Le nombre de bacs en série est estimé à partir des DTS. Le résultat est présenté sur la figure suivante.

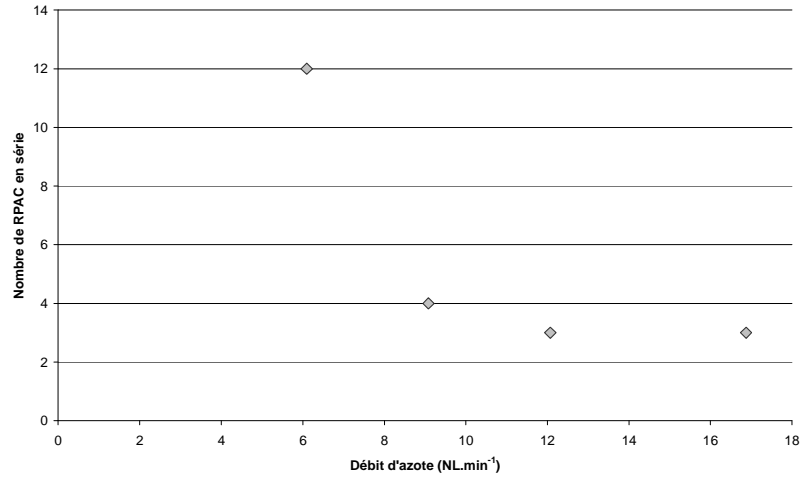


Figure 4.52 : Nombre de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) en série en fonction du débit d'azote pour le lit fixe avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante

Le lit fixe a un comportement hydrodynamique proche de celui des ailettes droites. A partir d'un débit d'azote de 6 NL.min^{-1} , le nombre de bacs est compris entre 12 et 3. Dans ces conditions, le lit fixe présente un caractère aussi piston que l'ailette droite.

L'hydrodynamique de l'écoulement dans le lit fixe peut être représentée par 12 à 3 bacs en série et s'avère donc être aussi piston que l'hydrodynamique dans l'ailette droite.

5.1.3. Transfert thermique

Comme pour les structures précédentes, nous avons évalué les performances thermiques du lit fixe, illustrées sur la figure ci-dessous.

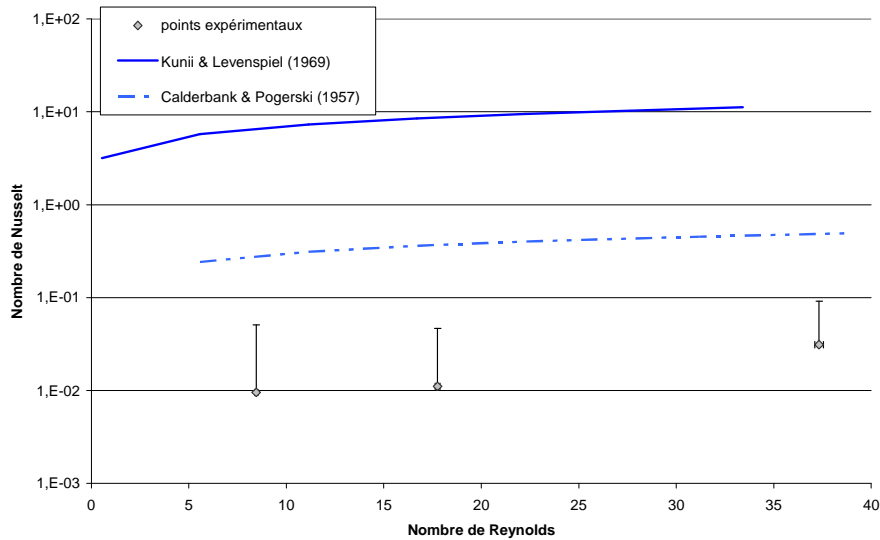


Figure 4.53 : Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds pour le lit fixe avec $p_s=2$ bar rel. et $T_{\text{réacteur}}=240^\circ\text{C}$: comparaison des points expérimentaux avec les corrélations de Kunii & Levenspiel (1969) et de Calderbank & Polgerski (1957)

Les coefficients de transfert thermique mesurés expérimentalement sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus avec la corrélation de Kunii & Levenspiel (1969) (équation 1.6). En effet, au paragraphe 2.1 du chapitre 1, il a été montré que pour des Reynolds inférieurs à 100, les résultats expérimentaux de la littérature donnent des nombres de Nusselt inférieurs à 2 (d'après la figure 1.9, pour notre gamme de nombre de Reynolds, le nombre de Nusselt est compris entre 10^{-2} et 2). De plus, la corrélation de Calderbank & Polgerski (1957) (équation 1.8) semble plus adaptée à des nombres de Reynolds inférieurs à 100 mais surestime les coefficients de transfert thermique par rapport aux mesures expérimentales. Ainsi, pour modéliser au mieux les phénomènes de transfert thermique au sein du réacteur à lit fixe, les points expérimentaux sont utilisés pour estimer une corrélation du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds (figure 4.54).

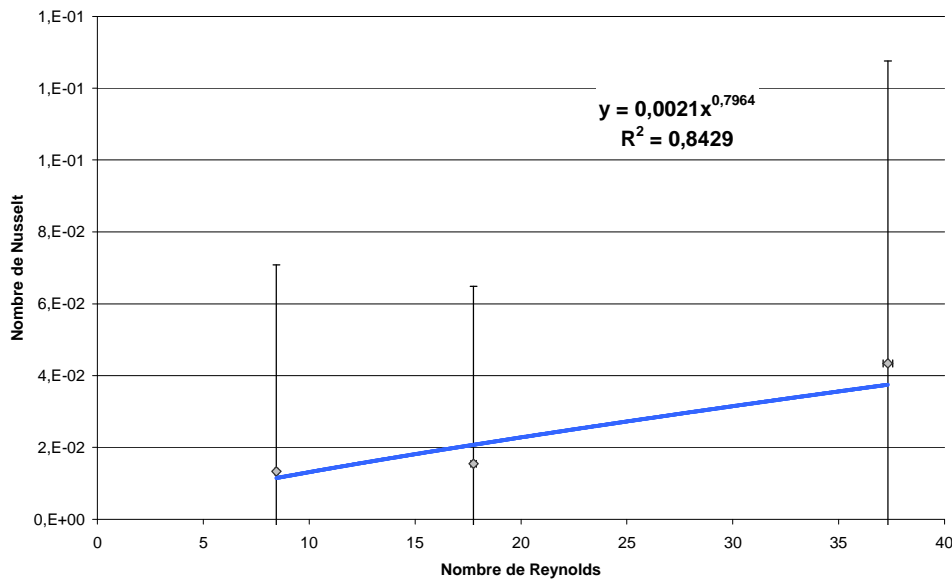


Figure 4.54 : Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds pour le lit fixe avec $p_s=2$ bar rel. et $T_{\text{réacteur}}=240^{\circ}\text{C}$: détermination d'une corrélation suivant les points expérimentaux

La corrélation ainsi obtenue avec les points expérimentaux est la suivante :

$$Nu = 0,0021 Re^{0,8} \quad (4.17)$$

Les nombres de Nusselt et de Reynolds sont basés sur le diamètre des particules et la surface de transfert thermique considérée est la surface des particules.

Pour représenter au mieux les points expérimentaux, une corrélation du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds est établie et sera utilisée lors de la modélisation.

5.2. Etude en réaction chimique

5.2.1. Etude cinétique

La figure ci-dessous montre que le réacteur à lit fixe peut atteindre au mieux une conversion maximale de 80%, contrairement aux 100% atteints avec les structures précédentes.

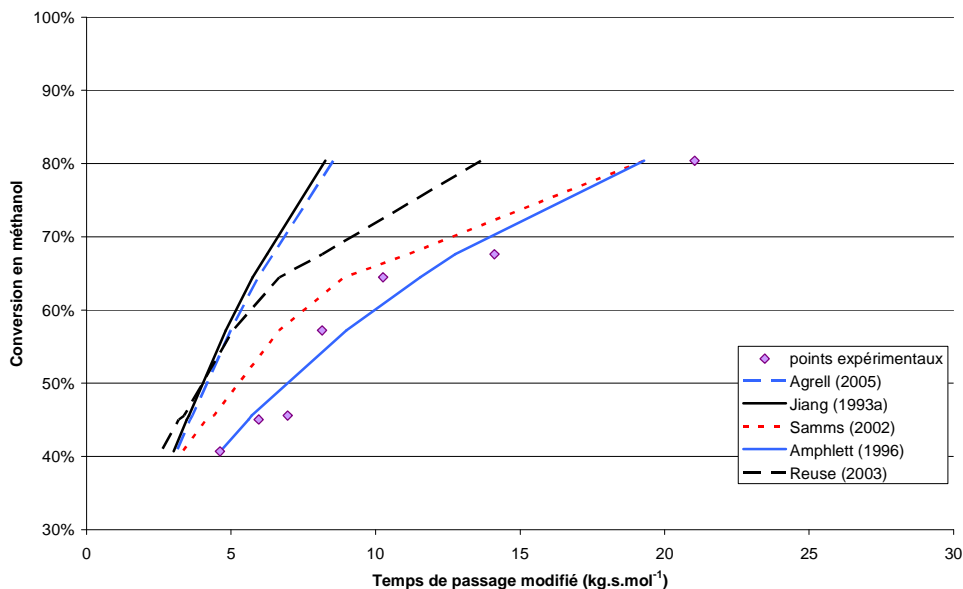


Figure 4.55 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour le lit fixe avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2\text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5\text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec les modèles cinétique de la littérature

Comme pour les autres inserts, les lois cinétiques de la littérature donnent des résultats dispersés et aucune ne modélise parfaitement les points expérimentaux. Sur les deux groupes de modèles cinétiques, la loi de Reuse (2003) est choisie car sa courbure, avec une augmentation plus lente de la vitesse de réaction par rapport aux lois cinétiques de Agrell *et al.* (2005) ou Jiang *et al.* (1993^a), est similaire à celle des points expérimentaux.

Les mesures de conversion en méthanol en fonction de la température, faites au point nominal de fonctionnement, permettent d'utiliser la méthode d'Arrhenius en reportant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température, comme le montre la figure suivante.

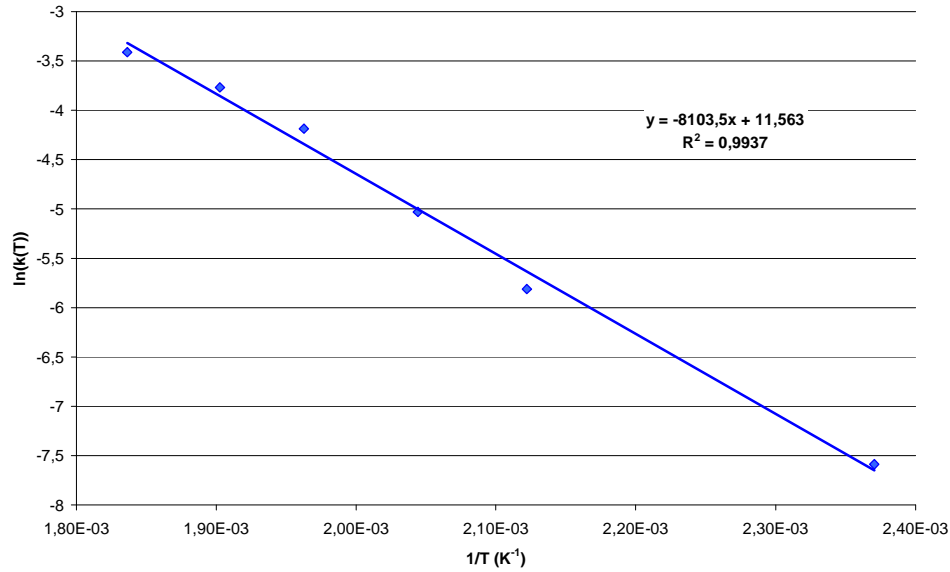


Figure 4.56 : Logarithme de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température pour la détermination de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel selon la méthode d'Arrhenius pour des températures comprises entre 240 et 280°C avec la loi cinétique de Reuse (2003) et pour le lit fixe

La pente de la droite permet ainsi de déduire l'énergie d'activation et l'ordonnée à l'origine, le facteur pré-exponentiel : $E = 67372 \text{ J.mol}^{-1}$ et $k_0 = 1,05 \cdot 10^5 \text{ mol}^{0,4} \cdot (\text{m}^3)^{0,6} \cdot \text{kg}_{cata}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

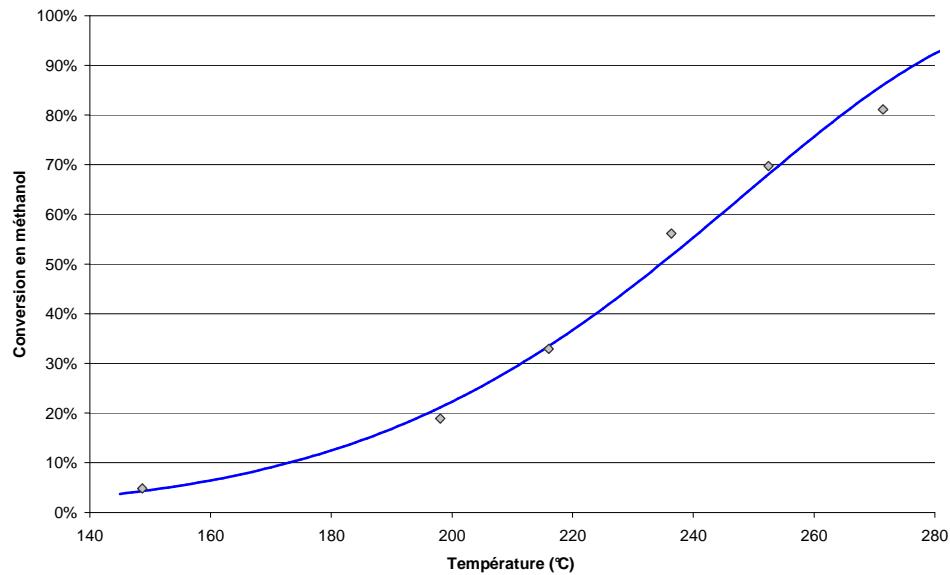


Figure 4.57 : Graphique de la conversion en méthanol en fonction de la température pour le lit fixe avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec le modèle cinétique trouvé précédemment

Le calcul de la conversion en méthanol en fonction de la température montre que la loi cinétique représente bien les points expérimentaux (figure 4.57).

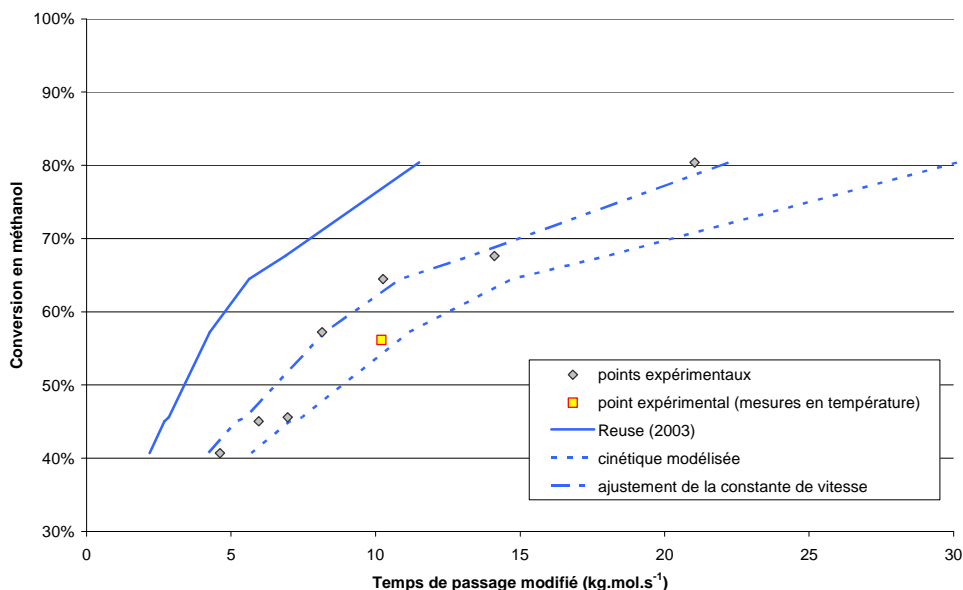


Figure 4.58 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour le lit fixe avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹ : comparaison des points expérimentaux avec modèle cinétique déterminé précédemment et ajustement pour modéliser l'activité initiale du catalyseur

La comparaison entre le modèle cinétique et les points expérimentaux obtenus lors de la variation en débit de réactif entrant montre que le modèle sous-estime la conversion en méthanol (figure ci-dessus). Ceci est dû à la baisse de l'activité du catalyseur observée pendant les essais : entre le début des essais (qui correspondent à la variation du débit de réactifs entrant avec les points gris) et la fin (variation de la température au point nominal avec le point jaune), il y a une baisse d'activité du catalyseur d'environ 13% (figure 4.59).

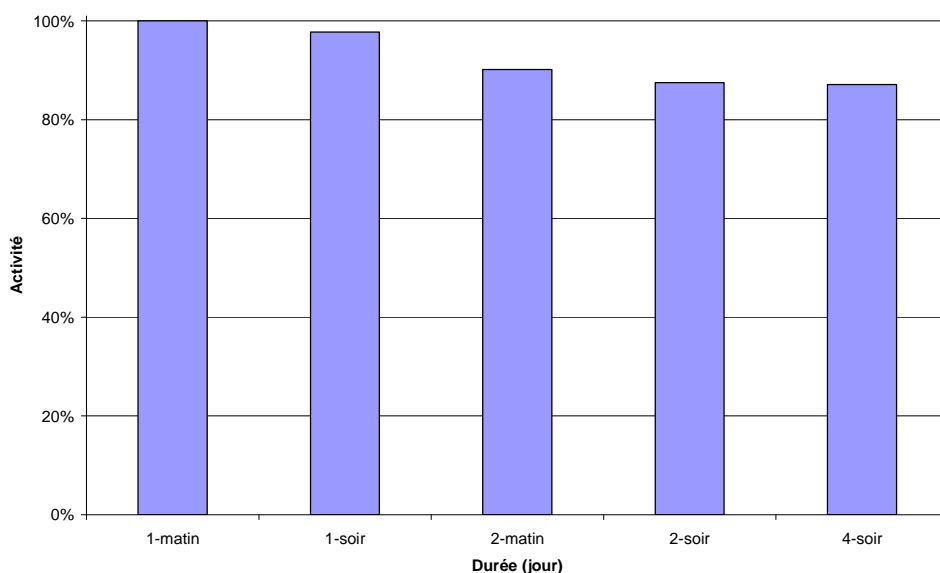


Figure 4.59 : Evolution de l'activité du catalyseur au cours du temps pour les mousses avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,07 \cdot 10^{-3}$ mol.s⁻¹ et $Q_{N_2} = 5$ NL.min⁻¹

Pour représenter la cinétique de réaction initiale du catalyseur, la constante de vitesse du modèle cinétique déterminée précédemment est ajustée de manière à ce qu'il représente au mieux les points expérimentaux. On trouve $k(T) = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{0,4} \cdot (\text{m}^3)^{0,6} \cdot \text{kg}_{cata}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, soit un facteur pré-exponentiel de $k_0 = 1,67 \cdot 10^5 \text{ mol}^{0,4} \cdot (\text{m}^3)^{0,6} \cdot \text{kg}_{cata}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en supposant que l'énergie d'activation n'est pas influencée par la baisse d'activité du catalyseur.

Le modèle cinétique pour le réacteur à lit fixe est issu de la loi de Reuse (2003) et son adaptation par rapport aux points expérimentaux donne l'expression cinétique suivante :

$$r_{VR} = 1,67 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-67372}{R T}\right) C_{CH_3OH}^{0,7} C_{H_2O}^{0,1} C_{H_2}^{-0,2} \quad (4.18)$$

5.2.2. Sélectivité de la réaction

Le graphique ci-dessous (figure 4.60) montre que la concentration en monoxyde de carbone en sortie du réacteur est comprise entre 0,081 et 0,017 mol.m⁻³ ce qui représente 0,10 à 0,02% de la concentration totale.

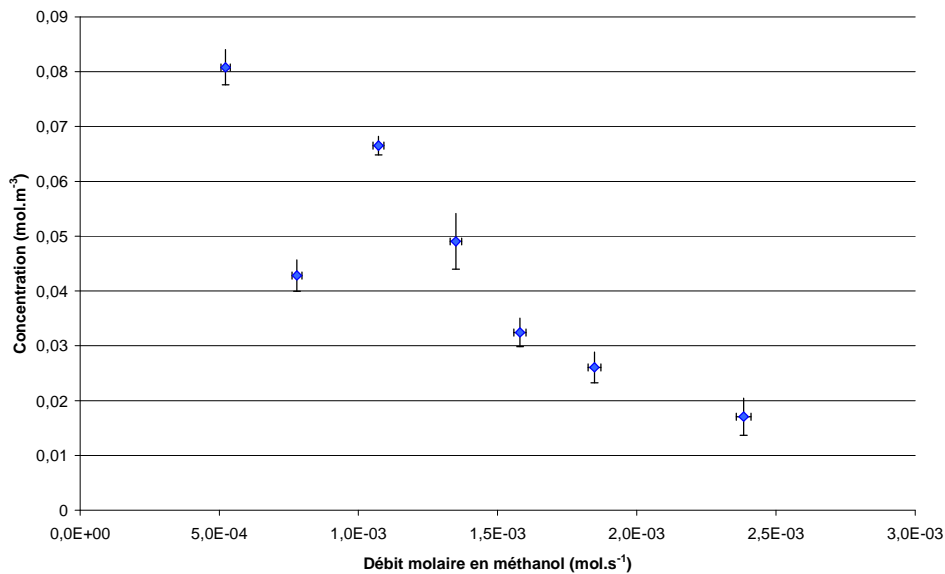


Figure 4.60 : Concentration en monoxyde de carbone à la sortie du réacteur en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour le lit fixe avec $T=240^\circ\text{C}$, $p_s = 2 \text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$

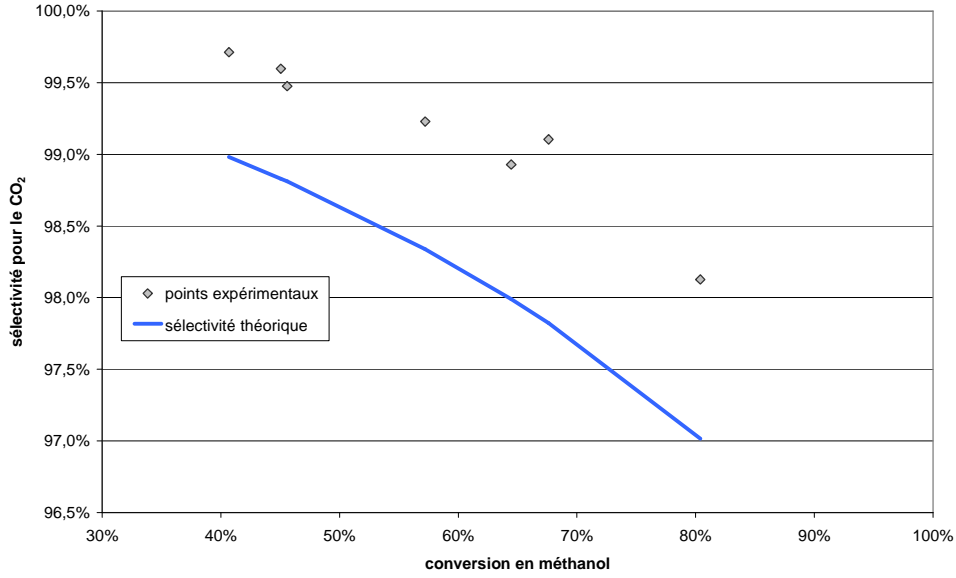


Figure 4.61 : Sélectivité pour le CO_2 en fonction du taux de conversion en méthanol pour le lit fixe avec $p_s = 2$ bar rel., $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{\text{N}_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$

D'après la figure ci-dessus, la sélectivité pour le dioxyde de carbone est importante. Jusqu'à une conversion en méthanol de 70%, la sélectivité est supérieure à 99% puis elle diminue lorsque la conversion en méthanol augmente mais reste supérieure à 98%. De plus, de la même manière que pour l'insert Ailette1, les points expérimentaux donnent une sélectivité beaucoup plus importante que le calcul théorique.

6. Comparaison des différentes configurations de l'échangeur-réacteur

6.1. Comparaison géométrique

Le tableau ci-dessous permet de comparer les différents inserts de par leurs caractéristiques géométriques.

configuration du réacteur	diamètre hydraulique (ou longueur caractéristique) mm	S_{ec}/V $m^2.m^{-3}$	$S_{catalytique}/V$ $m^2.m^{-3}$
Ailette1	1,40	$2,24.10^3$	$2,02.10^3$
Ailette2	1,27	$2,31.10^3$	$2,10.10^3$
Ailette3	2,05	$1,55.10^3$	$1,36.10^3$
Mousses [*]	5,10	$2,05.10^3$	$1,66.10^3$
lit fixe ^{**}	0,363	$1,03.10^4$	$9,93.10^3$

Tableau 4.5 : Dimensions caractéristiques de chaque insert : longueur caractéristique, facteur de compacité pour le transfert thermique, surface développée pour l'enduction du catalyseur ramenée au volume du réacteur (* : la longueur caractéristique pour les mousses correspond à sa hauteur ; ** : la longueur caractéristique pour le lit fixe correspond au diamètre des grains)

Dans ce tableau, le réacteur en lit fixe est considéré comme rempli de grains de catalyseur et le nombre $S_{catalytique}/V$ représente donc la surface maximale possible pour le catalyseur. Par contre, lors des essais, le catalyseur est dilué dans une phase neutre, ceci n'a pas d'impact sur la surface d'échange mais la surface de catalyseur par unité de volume est plus petite que celle présentée dans le tableau. Le lit fixe présente les caractéristiques géométriques les plus intéressantes de part sa surface d'échange et sa surface catalytique. Les comparaisons des autres géométries montrent que les inserts Ailette1 et Ailette2 sont semblables et présentent des surfaces pour le transfert thermique et pour le catalyseur plus importantes que l'insert Ailette3 et les mousses métalliques. En effet, les inserts Ailette1 et Ailette2 sont des ailettes droites et décalées de diamètre hydraulique identique et faible (1,3 – 1,4 mm), ils présentent donc les mêmes caractéristiques géométriques en terme de surface. L'insert Ailette3 est une géométrie à ailettes décalées avec un diamètre hydraulique plus grand que l'Ailette2 donc avec des surfaces plus petites. Enfin, l'Ailette3 est comparable aux mousses métalliques.

Le lit fixe est la géométrie qui présente les caractéristiques géométriques les plus intéressantes en terme de surface de transfert thermique et de surface catalytique.

Pour les autres géométries, les inserts Ailette1 et Ailette2 développent plus de surface de transfert thermique et de surface catalytique par rapport aux inserts Ailette3 et aux mousses.

6.2. Etude thermo-hydraulique

6.2.1. Pertes de charge

Comparons maintenant les pertes de charge générées par les différentes structures.

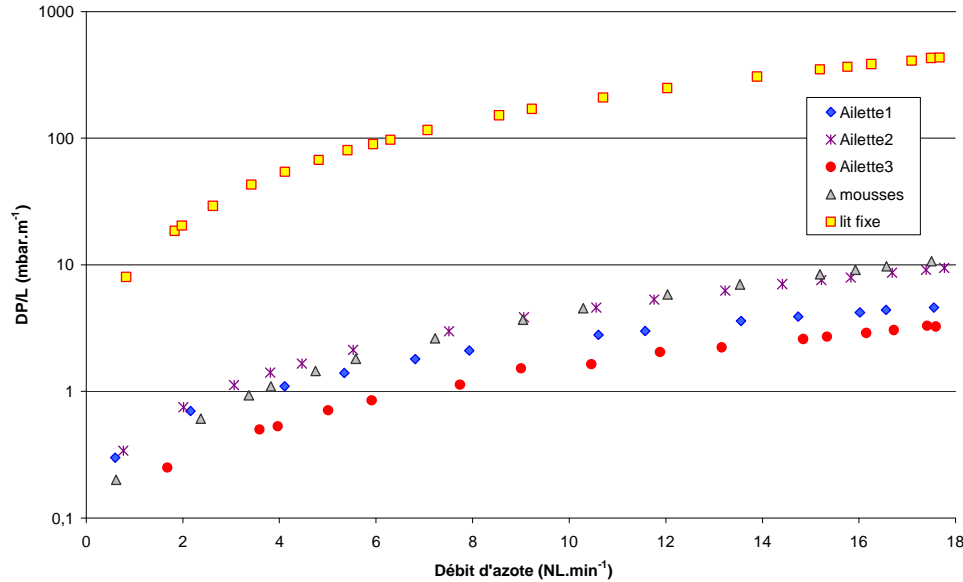


Figure 4.62 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des différentes géométries étudiées

La figure ci-dessus montre que les pertes de charge engendrées par le lit fixe sont largement supérieures à celles des autres configurations de l'échangeur-réacteur (environ 40 fois supérieures à celles engendrées par les mousses métalliques).

Afin de mieux comparer les autres structures entre elles, le graphique suivant ne représente pas les points expérimentaux du lit fixe.

Les mousses métalliques et l'insert Ailette2 ont des pertes de charge similaires et plus élevées que les autres ailettes. Le diamètre des brins de la mousse et l'épaisseur d'ailette de l'insert Ailette2 sont équivalents, donc la séparation de l'écoulement a le même impact sur la création des pertes de charge singulières. Toutefois, ce qui distingue les deux structures est, pour les ailettes, la création de pertes de charge par frottement, alors que la mousse métallique engendre des pertes de charge singulières à cause de l'importance de sa tortuosité. Ainsi, les mousses sont plus aptes que les ailettes à créer du mélange.

L'insert Ailette2 crée des pertes de charge plus élevées que les autres ailettes à cause de son petit diamètre hydraulique et de sa serration (décalage des canaux). Les ailettes droites Ailette1, avec un diamètre hydraulique proche de celui de Ailette2, ont des pertes de charge beaucoup plus faibles que l'Ailette2. Ceci montre l'impact important des serrations qui créent des pertes de charge singulières.

Les ailettes décalées Ailette3 ont un diamètre hydraulique plus grand que les autres ailettes, elles engendrent donc des pertes de charge plus faibles.

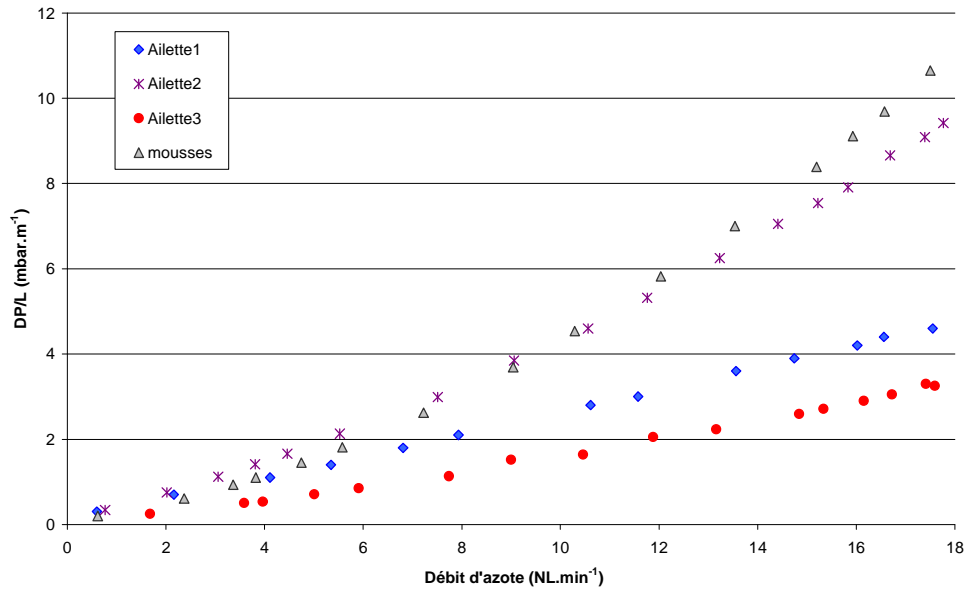


Figure 4.63 : Pertes de charge par unité de longueur en fonction du débit d'azote avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des différentes géométries étudiées (ailettes et mousse)

Enfin, pour les structures à ailettes, la figure suivante illustre l'effet de la rugosité relative due au dépôt catalytique. Pour les trois ailettes, l'effet de la rugosité relative décroît avec l'augmentation du débit, pour des débits d'azote inférieurs à 5 NL.min^{-1} puis, pour les débits supérieurs, il devient constant. De plus, l'impact de la rugosité sur les pertes de charge est d'autant plus important que le diamètre hydraulique est petit.

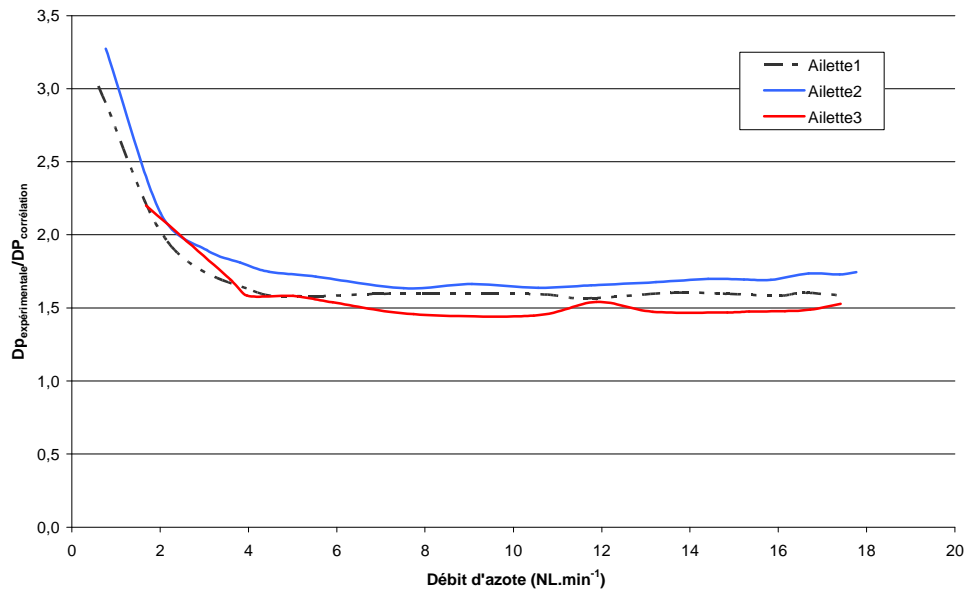


Figure 4.64 : Rapport des pertes de charge expérimentales avec celles obtenues avec les corrélations de Shah & London (1978) pour Ailette1 et Manglik & Bergles (1995) pour Ailette2 et Ailette3 en prenant en compte l'épaisseur du catalyseur en fonction du débit avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante

Les pertes de charge du lit fixe sont très largement supérieures à celles mesurées avec les autres structures.

Les mousses métalliques ont des pertes de charge comparables à l'insert Ailette2.

Pour les ailettes :

- les pertes de charge sont plus importantes pour des ailettes décalées que pour des ailettes droites, à même diamètre hydraulique ;
- les pertes de charge augmentent lorsque le diamètre hydraulique diminue, en comparant les ailettes décalées ;
- l'impact de la rugosité due au catalyseur sur les pertes de charge augmente lorsque le diamètre hydraulique diminue.

L'insert Ailette3 est la structure qui engendre le moins de pertes de charge.

6.2.2. Distribution des temps de séjour

Pour toutes les configurations de l'échangeur-réacteur, l'écoulement est piston dispersif, proche du piston.

On a pu remarquer que l'écoulement dans le réacteur muni de l'insert Ailette1 (ailettes droites) et dans le lit fixe est plus piston que dans le réacteur muni des ailettes décalées (inserts Ailette2 et Ailette3) ou des mousses métalliques.

6.2.3. Transfert thermique

Comparons maintenant les performances thermiques.

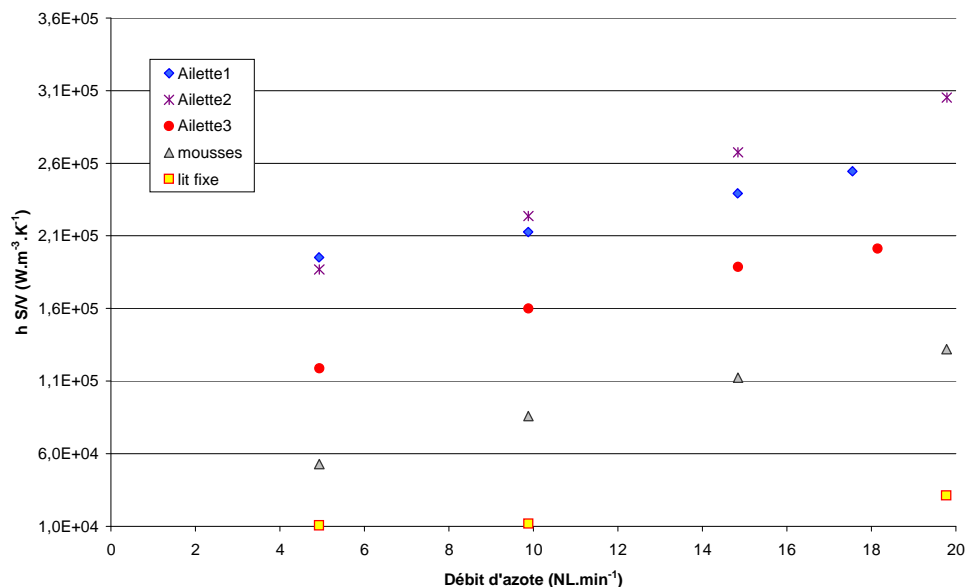


Figure 4.65 : Coefficient de transfert thermique pondéré de la compacité en fonction du débit d'azote avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des différentes géométries étudiées

La figure ci-dessus permet de comparer les coefficients de transfert thermique suivant la compacité des inserts. Ainsi, les ailettes présentent les meilleures performances thermiques suivies des mousses et du lit fixe.

Le lit fixe présente les moins bonnes performances thermiques par rapport aux autres inserts alors qu'il s'agit de la géométrie développant le plus de surface d'échange rapportée au volume du réacteur. Ceci est dû à la présence de résistance de contact au sein du lit fixe (entre les particules mais aussi entre les particules et la paroi du réacteur) qui empêche d'avoir un bon transfert de chaleur malgré la grande surface d'échange disponible.

Concernant les ailettes, les ailettes droites (Ailette1) et les ailettes décalées (Ailette2) ont des performances thermiques similaires à cause de leur diamètre hydraulique et de leur surface de transfert thermique rapportée au volume du réacteur très proches, comme l'a montré le paragraphe 6.1. L'apport du décalage des ailettes est donc nul sur les performances thermiques, à cause du régime d'écoulement fortement laminaire qui crée des zones de recirculation stables.

L'insert Ailette3 présente de moins bonnes performances que les autres ailettes car son diamètre hydraulique est plus grand et sa surface de transfert thermique plus faible.

Enfin, les mousses métalliques ont une surface d'échange similaire à l'insert Ailette3 mais présentent des performances thermiques moins bonnes que cette dernière. Pourtant, l'épaisseur des brins de la mousse est du même ordre de grandeur que l'épaisseur d'ailette et, on peut supposer que la longueur de conduction entre les parois du réacteur est la même pour les deux géométries. Par conséquent, l'efficacité d'ailette est la même pour les mousses métalliques ou l'insert Ailette3. La baisse des performances thermiques des mousses métalliques par rapport aux ailettes peut être assimilée à une résistance thermique de contact plus importante pour les mousses. En effet, celles-ci ne sont pas brasées à la paroi du réacteur et le contact thermique se fait uniquement par les brins de la mousse alors que, pour les ailettes, il s'agit d'un contact plan sur plan qui se fait plus facilement. Ainsi, si les mousses sont brasées, on peut s'attendre à une amélioration importante de leurs performances thermiques.

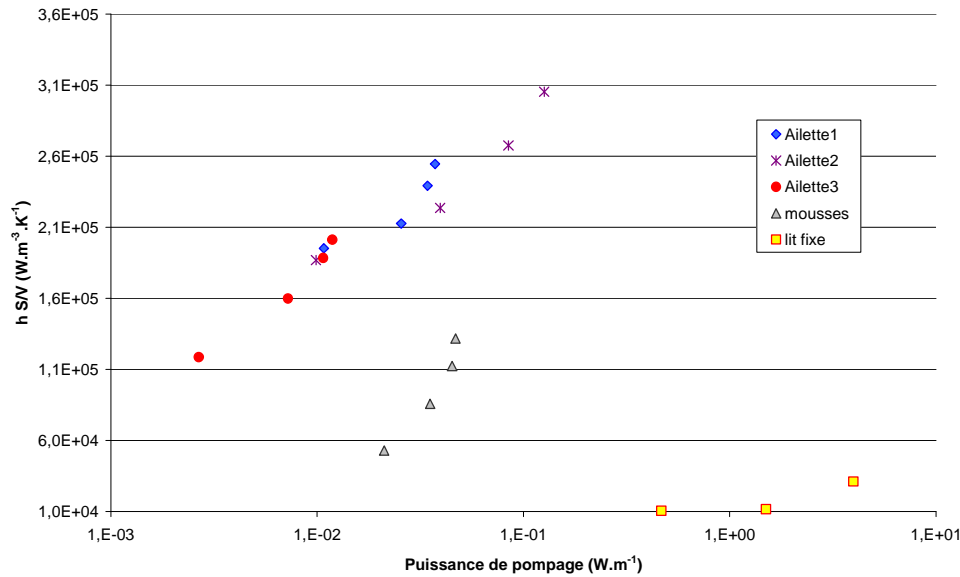


Figure 4.66 : Coefficient de transfert thermique pondéré de la compacité en fonction de la puissance de pompage avec $p_s=2$ bar rel. et à température ambiante : comparaison des différentes géométries étudiées

Le graphique précédent montre le coefficient de transfert thermique pondéré de la compacité en fonction de la puissance de pompage, pour chaque insert. Il permet ainsi de faire la synthèse des résultats des études hydrauliques et thermiques.

Pour la gamme de débit étudiée, les ailettes sont les géométries qui, pour un même volume d'échangeur-réacteur, une même différence de température entre les deux fluides et une même puissance de pompage par unité de longueur, permettront d'obtenir la puissance échangée la plus importante. Les mousses métalliques sont pénalisées principalement par le mauvais contact thermique entre ces brins et la paroi du réacteur puisqu'elles ne sont pas brasées mais aussi, par les fortes pertes de charge qu'elles génèrent. Par conséquent, elles sont donc moins performantes que les ailettes.

Enfin, ce graphique met en évidence les performances beaucoup moins bonnes du lit fixe en comparaison avec autres inserts à cause des très fortes pertes de charge qu'il engendre et de ses faibles performances par rapport au transfert thermique

L'étude thermo-hydraulique démontre l'intérêt de l'utilisation de réacteurs structurés par rapport au lit fixe de par leurs performances beaucoup plus importantes en terme de transfert thermique et de consommation d'énergie.

Parmi les inserts, les ailettes sont plus performantes que les mousses métalliques. Par contre, le brasage des mousses métalliques permettrait nettement d'améliorer leur coefficient de transfert thermique et donc d'avoir des performances thermo-hydrauliques au moins équivalentes à celles des ailettes.

6.3. Etude en réaction chimique

6.3.1. Baisse d'activité du catalyseur

La baisse d'activité du catalyseur est comparable pour les inserts Ailette1, Ailette2, Ailette3 et les mousses et est de l'ordre de 20% entre le début et la fin des essais. Toutefois, dans le cas du lit fixe, on constate une baisse d'activité de seulement 10% environ. La conversion en méthanol obtenue avec le lit fixe est moins importante que pour les autres inserts, ce qui entraîne une baisse d'activité moins importante à ces niveaux de conversion.

Enfin, le déroulement des essais étant le même pour toutes les configurations géométriques de l'échangeur-réacteur, et la baisse d'activité comparable, les résultats obtenus en réaction chimique sont donc comparables.

6.3.2. Etude cinétique

Nous avons récapitulé dans le tableau ci-dessous l'ensemble des paramètres identifiés pour représenter les cinétiques.

	Ailette1	Ailette2	Ailette3	Mousse	Lit fixe
Loi cinétique de la littérature	Agrell <i>et al.</i> (2005)				Reuse (2003)
n_1		0,26			0,7
n_2		0,03			0,1
n_3		-0,2			-0,2
k_0 ($\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-\Sigma(\text{ordres réaction})}$)	$1,09 \cdot 10^6$	$1,56 \cdot 10^5$	$3,91 \cdot 10^5$	$6,11 \cdot 10^4$	$1,67 \cdot 10^5$ ($\text{mol}^{0,4} \cdot (\text{m}^3)^{0,6} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
E (kJ.mol ⁻¹)	73,49	65,344	69,276	61.006	67,372
$k(240^\circ\text{C})$ ($\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \text{kg}_{\text{cata}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-\Sigma(\text{ordres réaction})}$)	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$ ($\text{mol}^{0,4} \cdot (\text{m}^3)^{0,6} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Tableau 4.6 : Récapitulatif des lois cinétiques modélisées pour chaque insert

Ce tableau permet de comparer les différents modèles cinétiques déterminés expérimentalement pour chaque insert. Pour mémoire, les lois sont de la forme :

$$r_{VR} = k(T) p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{n_1} p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_2} p_{\text{H}_2}^{n_3} \quad (4.19)$$

Avec la constante de vitesse qui obéit à la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4.20)$$

Le tableau met en évidence la forte différence entre le lit fixe et les autres structures : la loi cinétique de la littérature n'est pas la même et les ordres de réactions sont différents. Pour le lit fixe avec la loi cinétique de Reuse (2003), les ordres de réaction du méthanol et de l'eau sont plus importants que pour les autres inserts avec la loi de Agrell *et al.* (2005). Ceci tend à diminuer fortement la vitesse de

réaction lorsque la concentration en méthanol diminue. Cette différence de loi cinétique pour le lit fixe est due à l'utilisation de lois cinétiques apparentes de réaction. Ainsi, la présence de résistance de contact et de gradient radial de température au sein du lit fixe influencent la cinétique apparente de réaction qui diffère donc des autres réacteurs structurés.

Les résultats montrent que l'énergie d'activation est la même quelle que soit la configuration, avec un écart à la moyenne de 10% au maximum. En effet, elle ne dépend que du mécanisme de la réaction chimique, donc la géométrie du réacteur n'a pas d'influence.

Les ordres de réaction étant les mêmes pour les inserts Ailette1, Ailette2, Ailette3 et les mousses, il est possible de comparer leurs constantes de réaction à 240°C. Ceci permet de montrer que leurs vitesses de réaction sont proches. Toutefois, pour les mousses, la vitesse de transformation du méthanol semble plus élevée.

Le graphique ci-dessous (figure 4.65) montre la conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié. L'utilisation de ce dernier permet de s'affranchir de la masse de catalyseur, donc de comparer les différentes structures entre elles.

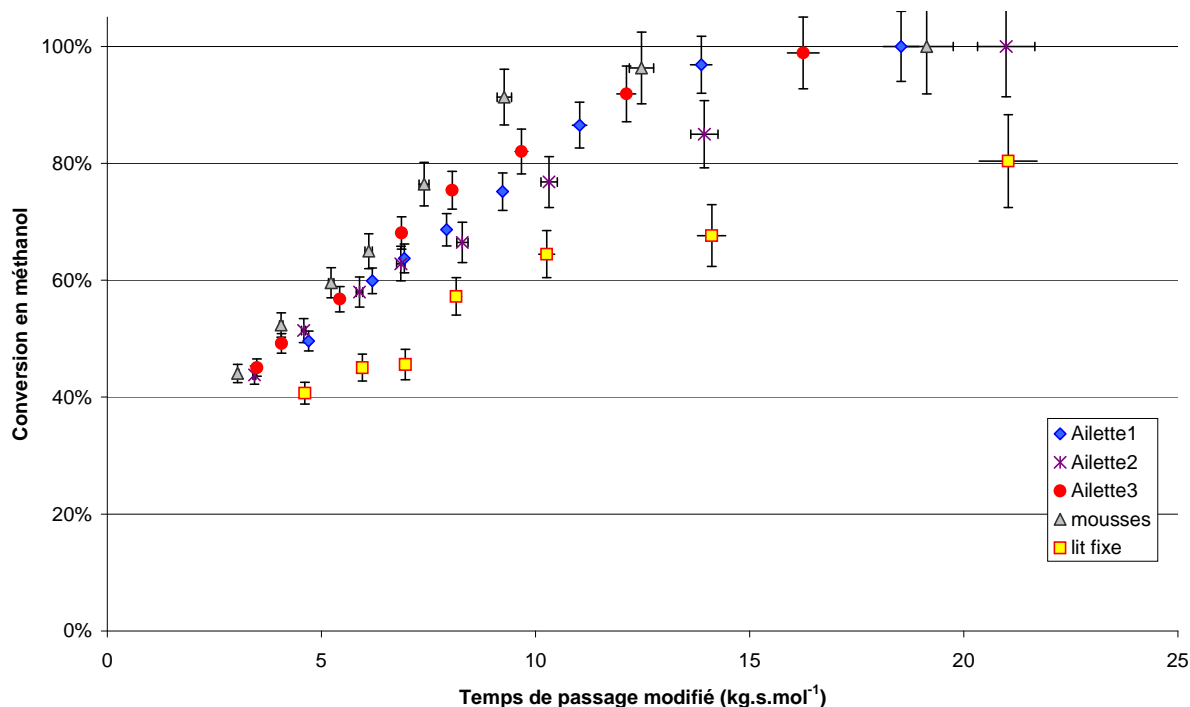


Figure 4.67 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des différents inserts

Cette figure confirme les observations faites précédemment. Les mousses présentent des taux de conversion en méthanol plus importants que les autres inserts. Quant aux ailettes droites et décalées, aucune ne se distingue. Enfin, l'utilisation du lit fixe conduit à la vitesse de réaction la plus faible par rapport aux autres géométries. En effet, pour un même de temps passage modifié de 10 kg.s.mol^{-1} , la

conversion en méthanol est d'environ 65% pour le lit fixe, 80% pour les ailettes et 95% pour les mousses métalliques.

Le catalyseur étant le même pour toutes les configurations géométriques de l'échangeur-réacteur, le mécanisme de la réaction chimique est donc le même. De plus, les résultats des énergies d'activation confirment cette hypothèse. Les différences entre les inserts ne peuvent donc être liées qu'aux phénomènes thermo-hydrauliques. Ainsi, les faibles performances thermo-hydrauliques du lit fixe par rapport aux autres inserts expliquent ses faibles performances en réaction chimique. Ceci est aussi confirmé par les estimations de limitations diffusionnelles faites au chapitre 3 (paragraphe 3.6.3) qui indiquent que le lit fixe présente un gradient radial de température. Par conséquent, l'amélioration des transferts de chaleur par l'utilisation d'un échangeur-réacteur permet d'augmenter le niveau de conversion en méthanol par rapport à un lit fixe.

Par contre, les mousses, qui ont une moins bonne performance thermo-hydraulique que les ailettes, ont une vitesse de réaction plus rapide. Une explication possible sur la différence en réaction chimique entre les mousses et les ailettes concerne le micro-mélange. En effet, d'après les travaux de Ferrouillat (2004), les mousses métalliques présentent un temps de micro-mélange plus faible que les ailettes. Examinons plus avant cette question.

Ailettes et phénomènes de turbulence :

Dans les structures à ailettes, les phénomènes physiques de décollement et de recollement similaires à ceux observés sur des plaques épaisses expliquent le micro-mélange. L'ailette de l'échangeur s'apparente à une plaque épaisse de longueur limitée générant des perturbations locales dans l'écoulement. Le transport et la diffusion de ces perturbations créent de la turbulence. Trois zones caractéristiques de l'écoulement autour d'une plaque épaisse se distinguent :

- le bord d'attaque qui engendre une poche de recirculation ;
- l'ailette sur laquelle peuvent être convectés les tourbillons se décrochant de la poche de recirculation ;
- le sillage où prend place une allée de tourbillons de Von-Karman.

Les régimes d'écoulement autour des plaques planes épaisses ont été décrits par Ota *et al.*, (1981), Lane & Loehrke, (1980) et Sasaki & Kiya, (1991) à partir de leurs observations expérimentales. Trois principaux régimes d'écoulement ont été relevés par les auteurs (figure 4.66).

Pour déterminer le régime d'écoulement autour d'une plaque plane, les auteurs ont défini un nombre de Reynolds basé sur la demi épaisseur d'ailette :

$$\text{Re}_{\frac{e}{2}} = \frac{\rho u (e/2)}{\mu} \quad (4.21)$$

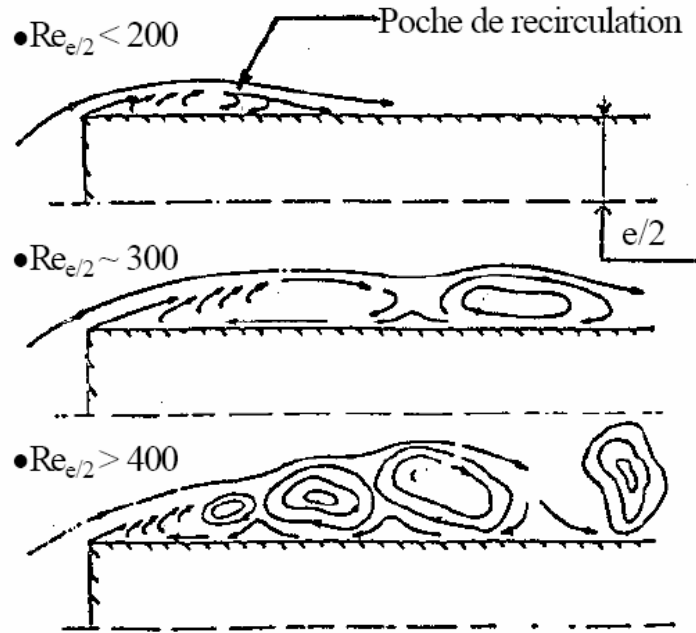


Figure 4.68 : Différents régimes d'écoulement autour d'une plaque plane

Les régimes d'écoulement autour d'une plaque plane sont les suivants :

- Pour $Re_{e/2} < 200$: le décollement et le recollement sont laminaires. La poche de recirculation est alors assez stable et sa taille varie avec le nombre de Reynolds.
 - Dans le cas où $Re_{e/2} > 50$: une allée de tourbillons de Karman se développe dans le sillage ;
 - En dessous, une poche de recirculation stable reste accrochée au bord de fuite de l'ailette. L'écoulement est alors purement laminaire.
- Pour $200 < Re_{e/2} < 400$: une zone de séparation de l'écoulement apparaît : le décollement reste laminaire alors que le recollement devient turbulent. Le point de recollement est instable, il ondule, entraînant une production de vortex le long de l'ailette. Ces tourbillons sont transportés du point de recollement au sillage où ils rejoignent l'allée tourbillonnaire.
- Pour $Re_{e/2} > 400$: le décollement et le recollement sont turbulents. La longueur de poche de recirculation devient indépendante du nombre de Reynolds.

Les phénomènes présents dans les géométries d'échangeurs à ailettes sont comparables à ce type d'écoulement autour d'une plaque épaisse. Toutefois, l'effet de confinement et le développement de la turbulence tout au long de l'échangeur modifient les régimes d'écoulements. Ainsi, même pour un nombre de Reynolds basé sur la demi-épaisseur d'ailette de l'ordre de 150, au bout de quelques

rangées d'ailettes, des tourbillons se développent le long de celle-ci. Les simulations numériques de Michel (2003) illustrent bien ce phénomène (figure 4.67).

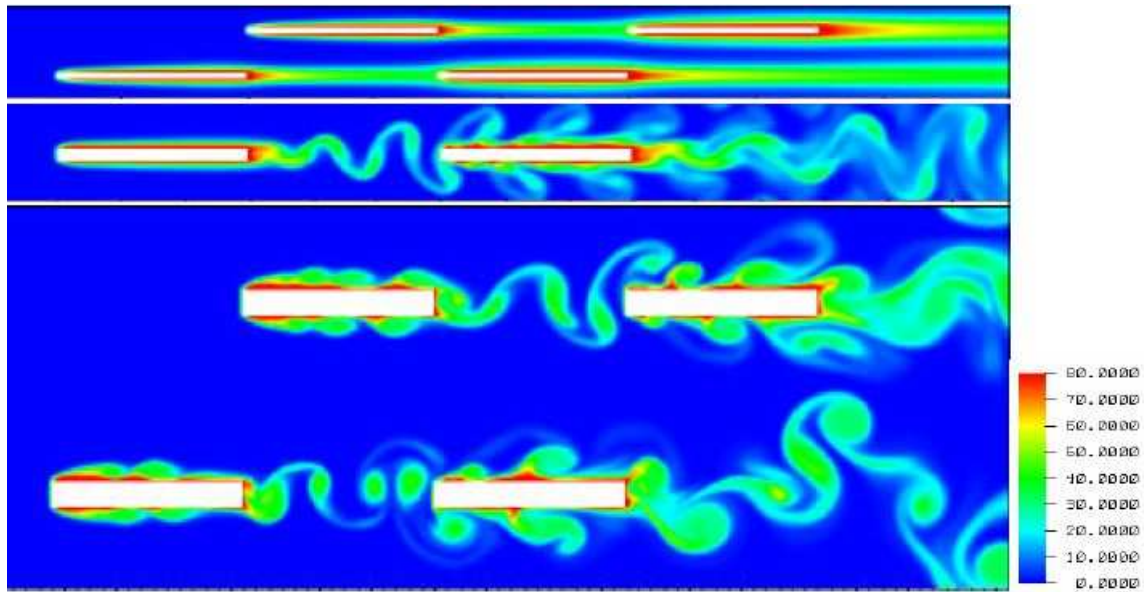


Figure 4.69 : Visualisation des températures pour une vitesse de 20 m.s^{-1} en air et pour différentes épaisseurs d'ailettes ($Re_{\rho/2} = 60 ; 120 \text{ et } 240$), Michel (2003)

Dans les conditions expérimentales de ce travail, pour les ailettes droites et décalées, le nombre de Reynolds basé sur l'épaisseur d'ailette est inférieur à 12, il n'y a donc pas de lâchés tourbillonnaires de Von Karman dans le sillage des ailettes décalées. Par conséquent, les ailettes décalées ne génèrent pas de turbulence et donc pas plus de micro-mélange que les ailettes droites ou qu'un canal vide.

Mousses et phénomène de turbulence :

Pour appréhender les phénomènes de turbulence au sein des mousses, il est possible de les modéliser de manière simplifiée comme l'a fait Lu *et al.* (1998). La mousse est considérée comme un arrangement de tubes verticaux et horizontaux et, l'écoulement au sein des mousses métalliques peut être alors considéré comme un écoulement externe autour d'un cylindre. Ainsi, pour décrire l'écoulement, la longueur caractéristique sur laquelle est basé le nombre de Reynolds est le diamètre du cylindre (c'est-à-dire le diamètre moyen des brins pour les mousses). La figure suivante présente les différents régimes d'écoulement en fonction du nombre de Reynolds.

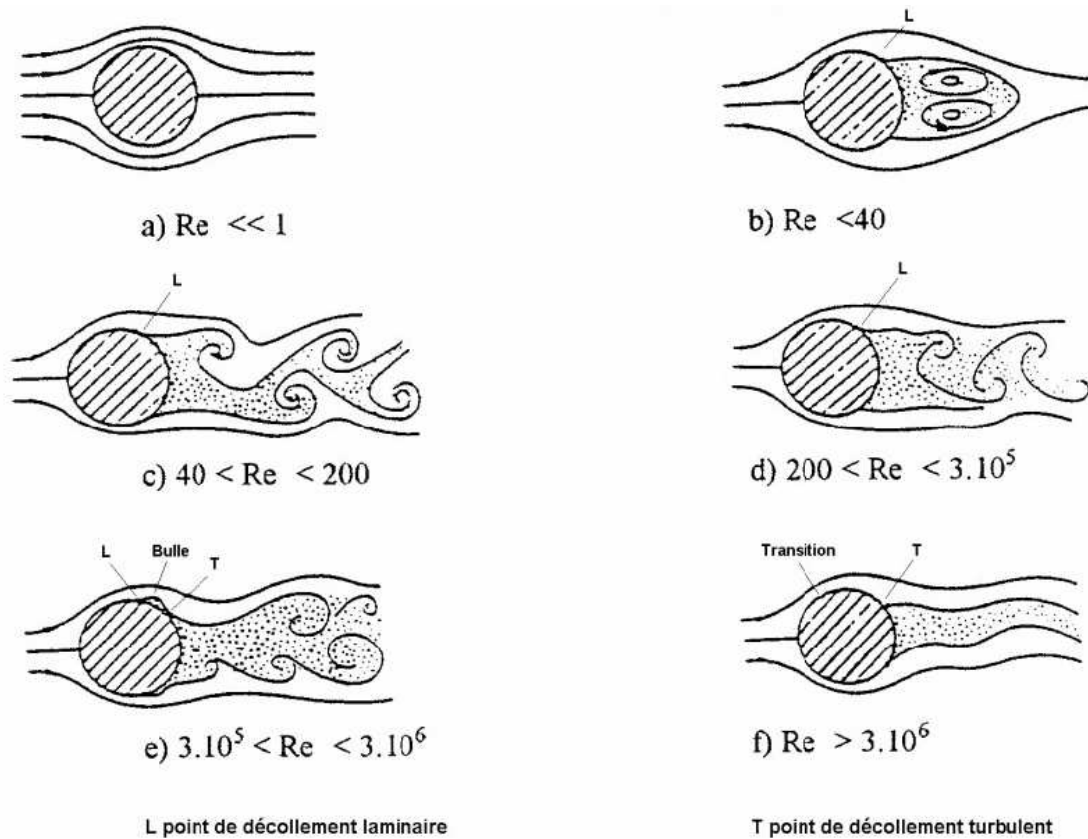


Figure 4.70 : Différents régimes d'écoulement autour d'un cylindre en fonction du nombre de Reynolds, Bailer (1998)

Ainsi, en estimant le diamètre moyen de brin, de la mousse étudiée à 0,2 mm, le nombre de Reynolds basé sur le diamètre de brin se situe entre 0,5 et 15, ce qui correspond à la formation d'une poche de recirculation stable. Par conséquent, le régime d'écoulement est le même autour du brin de mousse que de l'ailette.

Par contre, la proximité des brins (avec leur poche de recirculation stable) et leur arrangement aléatoire créent des instationnarités qui favorisent le mélange. En effet, les travaux de Ferrouillat (2004) montrent que, pour une même hauteur de canal, les mousses métalliques sont plus favorables aux phénomènes de séparation aléatoire (figure 4.71).

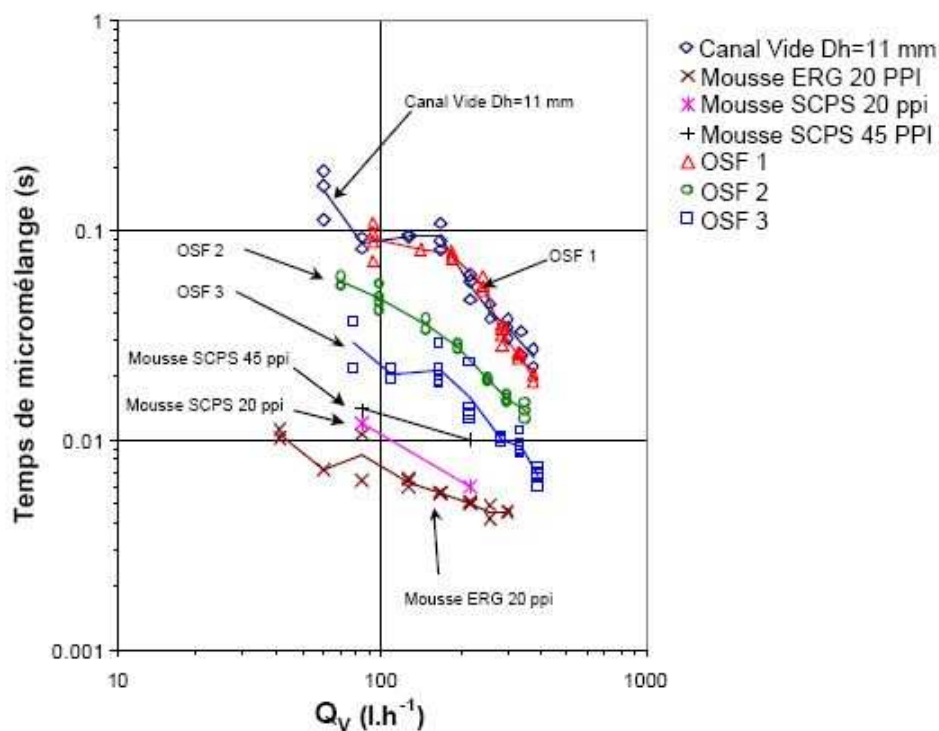


Figure 4.71 : Temps de micro-mélange en fonction du débit volumique, Ferrouillat (2004) (étude réalisée en phase liquide avec une hauteur de 6,35 mm)

Ainsi, la différence du taux de conversion en méthanol entre les mousses métalliques et les ailettes est due aux phénomènes de séparation aléatoire qui ont lieu dans les mousses. En effet, dans les conditions de cette étude, la proximité des brins de mousses les uns par rapport aux autres et leur arrangement aléatoire génèrent de la turbulence contrairement aux ailettes décalées qui ont le même comportement que des ailettes droites ou qu'un canal vide.

Les configurations structurées de l'échangeur-réacteur ont des taux de conversion en méthanol plus importants que le lit fixe grâce à leur meilleure efficacité thermo-hydraulique qui permet de ne plus être limité par les transferts de chaleur externe.

Parmi ces configurations structurées, les mousses métalliques ont un taux de conversion en méthanol plus élevé que les ailettes malgré leur moins bonne efficacité thermo-hydraulique. Ceci peut s'expliquer par la meilleure aptitude des mousses métalliques à créer du mélange par séparation régulière et aléatoire de l'écoulement.

6.3.3. Sélectivité de la réaction

La sélectivité en dioxyde de carbone est élevée pour toutes les configurations de l'échangeur-réacteur. De plus, il ne semble pas qu'il y ait d'effet majeur des différentes structures géométriques sur la sélectivité. Nous avons donc pris le parti de porter la sélectivité en fonction de la conversion pour les différentes structures malgré les quantités différentes de catalyseur employées.

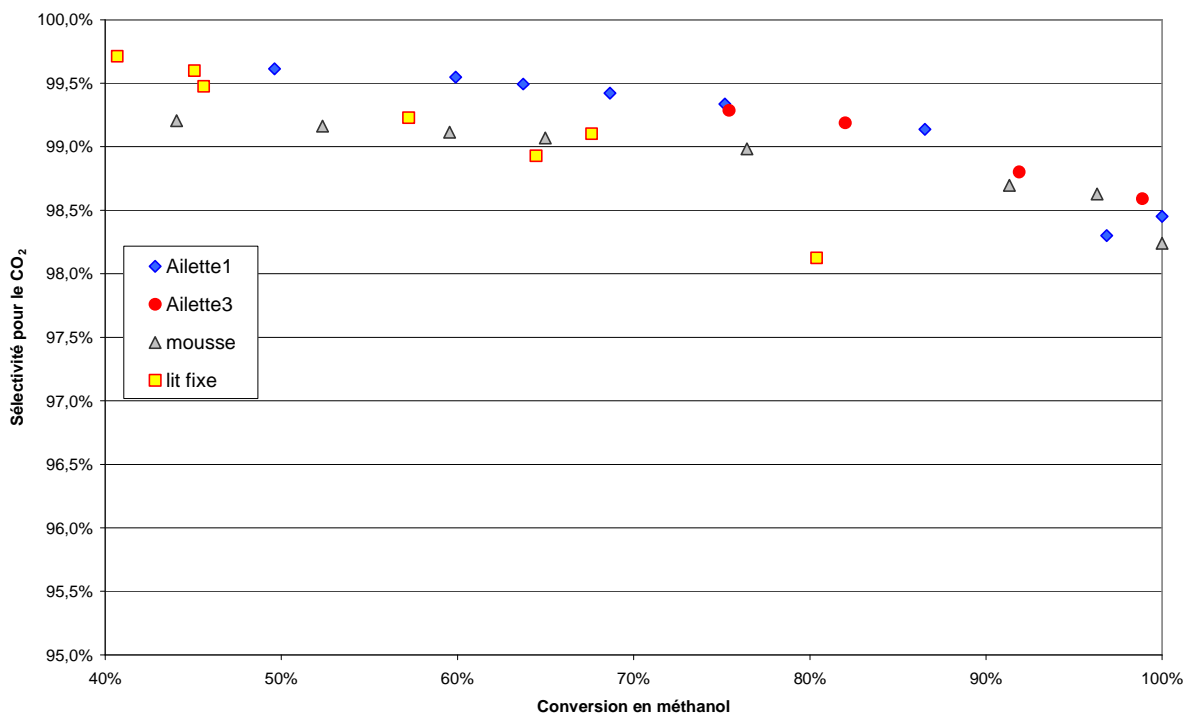


Figure 4.72 : Sélectivité pour le dioxyde de carbone en fonction de la conversion en méthanol avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $T = 240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des différents inserts

D'après la figure ci-dessus, il semble bien qu'il n'y ait pas d'influence marquée de la géométrie du réacteur sur la sélectivité. De plus, dans tous les cas, la sélectivité pour le dioxyde de carbone est importante (supérieure à 98%) mais tend à diminuer lorsque la conversion en méthanol augmente.

Ainsi, les efficacités thermo-hydrauliques du lit fixe et des inserts étant très différentes, on peut conclure que la sélectivité est une propriété intrinsèque au catalyseur.

Il semblerait que les sélectivités en dioxyde de carbone de 100% trouvées pour l'insert Ailette2 soient plutôt la conséquence d'une erreur de mesure en chromatographie en phase gazeuse.

Finalement, l'amélioration des performances en réaction chimique consiste en un compromis entre la productivité et la sélectivité désirées.

La sélectivité en dioxyde de carbone est élevée (supérieure à 98%) quelles que soient les configurations de l'échangeur-réacteur. De plus, la sélectivité est une propriété intrinsèque du catalyseur qui ne dépend pas de la configuration même du réacteur.

7. Conclusion

Chaque configuration de l'échangeur-réacteur a fait l'objet d'une étude expérimentale systématique abordant les points suivants :

- une étude thermo-hydraulique dans le but de caractériser le réacteur en terme de pertes de charge a été menée ainsi qu'une étude du transfert thermique qui a conduit à l'établissement de corrélations. Enfin, des mesures de distribution des temps séjour ont permis de caractériser l'hydrodynamique de l'écoulement ;
- une étude en réaction chimique a été menée dans le but de mesurer les performances du réacteur en terme de conversion en méthanol et de sélectivité en dioxyde de carbone et d'établir une loi cinétique.

Ainsi, l'insert Ailette1 a été détaillé de manière à expliquer les différents raisonnements nécessaires à l'exploitation des résultats expérimentaux :

- l'impact de l'épaisseur du dépôt catalytique est négligeable sur les pertes de charge et les coefficients de transfert thermique ; les corrélations sont donc établies sans tenir compte du catalyseur ;
- la méthode de mesure expérimentale de la distribution des temps de séjour est validée avec le moment d'ordre 1 et la cohérence des résultats par rapport à la littérature a été vérifiée ;
- le système de chauffage du réacteur permet de faire l'hypothèse d'un système fonctionnant à température de paroi imposée ;
- les résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse sont utilisés pour définir la sélectivité de la réaction et servent à valider les résultats obtenus avec la méthode des débits ;
- les résultats expérimentaux obtenus par la méthode des débits sont utilisés pour déterminer les modèles cinétiques. De plus, la cinétique de réaction est définie selon une loi de la littérature et seuls l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel sont calculés par la méthode d'Arrhenius ;
- la baisse d'activité du catalyseur au cours des essais oblige à recalculer le facteur pré-exponentiel de manière à avoir une cinétique de réaction représentative de l'activité initiale du catalyseur ;
- un calcul théorique de la sélectivité en dioxyde de carbone permet de confronter les résultats expérimentaux.

L'étude thermo-hydraulique a permis de mettre en évidence la faible efficacité du lit fixe par rapport aux autres inserts et, par conséquent, le bénéfice qu'apportent des géométries tels que les mousses ou les ailettes par rapport aux technologies traditionnelles. De plus, la comparaison des autres inserts montre que les mousses métalliques sont moins performantes que les ailettes droites et décalées, à

cause des résistances thermiques de contact à la paroi du réacteur et des pertes de charge générées plus importantes.

L'étude en réaction chimique a démontré l'intérêt de l'utilisation de structures organisées telles que les mousses ou les ailettes qui améliorent les transferts de chaleur par rapport au lit fixe. En effet, le lit fixe est beaucoup moins performant en terme de conversion en méthanol que les autres inserts à cause de la présence de gradient radial de température (chapitre 3, paragraphe 3.6.3) et de résistances de contact au sein du lit fixe. De plus, les mousses semblent améliorer le taux de conversion en méthanol et donc la vitesse de réaction à cause du phénomène de mélange qu'elles génèrent.

De plus, l'étude sur les différentes géométries d'aillettes a montré qu'il n'y a pas d'effet de la serration et du diamètre hydraulique sur la réaction chimique. Ceci est dû au régime d'écoulement très laminaire qui ne permet pas l'apparition de turbulence.

Enfin, la sélectivité en dioxyde de carbone diminue lorsque le taux de conversion en méthanol augmente. Il s'agit d'une propriété intrinsèque au réacteur qui n'est donc pas influencée par la configuration du réacteur. Par conséquent, l'amélioration des performances en réaction chimique est un compromis entre la productivité et la sélectivité désirées.

Ajoutons que les ailettes sont plus intéressantes d'un point de vue consommation d'énergie puisqu'elles génèrent moins de pertes de charge que les mousses métalliques.

Enfin, ce travail expérimental a permis d'établir des modèles physiques représentatifs du fonctionnement thermo-hydraulique et chimique de l'échangeur-réacteur qui peuvent être exploités au chapitre suivant.

CHAPITRE 5. Modélisation

Nous proposons dans ce chapitre une modélisation de l'échangeur-réacteur catalytique continu à partir des corrélations établies pour les pertes de charge et le transfert thermique et des modèles cinétiques définis au chapitre 4.

Tout d'abord, le système de modélisation de l'échangeur-réacteur est présenté avec le détail des équations et des modèles pour les propriétés physiques.

Ensuite, le modèle est confronté à l'étude expérimentale afin de vérifier sa validité.

Enfin, la simulation numérique permet de dimensionner un échangeur-réacteur en vue d'une production d'hydrogène afin d'alimenter une pile à combustible pour une automobile.

1. Modélisation de l'échangeur-réacteur catalytique

1.1. Présentation du système modélisé

L'échangeur-réacteur est constitué d'un canal réactionnel parallélépipédique avec de chaque côté un canal de fluide caloporteur (figure 5.1). Le canal réactionnel et le côté caloporteur sont modélisés par une cascade de bacs parfaitement agités continus.

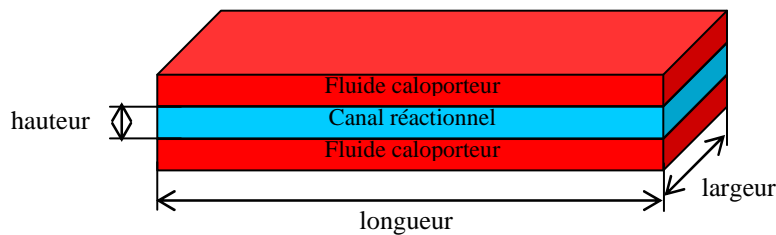


Figure 5.1 : Schéma de l'échangeur-réacteur modélisé

Les hypothèses suivantes sont considérées :

- le milieu réactionnel est en phase gazeuse et parfaitement agité, ce qui permet de supposer dans chaque bac une homogénéité de la température, des compositions et des propriétés physiques ;
- la phase gazeuse est supposée se comporter comme un gaz parfait ;
- le côté fluide caloporteur est discrétisé de la même manière que le canal réactif.

Les équations sont écrites en régime instationnaire.

La figure suivante montre une représentation schématique de la modélisation d'un bac parfaitement agité continu. Ce réacteur est assimilé au réacteur k de la représentation globale.

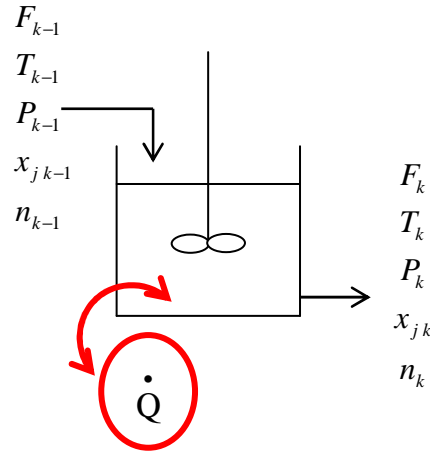


Figure 5.2 : Schéma représentant le modèle du bac k

Pour le canal réactionnel, le nombre de bacs est défini à partir des études expérimentales de distribution des temps de séjour dont les résultats ont été présentés au chapitre 4.

Le système d'équations est résolu par une méthode de Newton qui permet de trouver les zéros de fonctions continus dérivables, et la programmation est faite sous le logiciel VBA.

1.2. Equations du modèle

1.2.1. Milieu réactionnel

Bilan matière partiel pour l'élément j dans le bac k :

$$\underbrace{\nu_j R_k V_k}_{\text{production}} = \underbrace{(x_{j,k} F_k - x_{j,k-1} F_{k-1})}_{\text{flux}} + \underbrace{\frac{d(x_{j,k} n_k)}{dt}}_{\text{accumulation}} \quad (5.1)$$

avec : F_{k-1} et F_k débit molaire d'entrée et de sortie (mol.s^{-1})
 $x_{j,k-1}$ et $x_{j,k}$ fraction molaire de l'élément j dans le bac $k-1$ et le bac k
 n_k nombre total de moles (mol)
 V_k volume réactionnel (m^3)
 ν_j coefficient stoechiométrique de l'élément j
 R_k débit de production chimique ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

Les débits de production chimique s'expriment de la manière suivante :

$$R_k = \frac{m_{pk}}{V_k} \overline{r_k} \quad (5.2)$$

avec : m_{pk} masse de catalyseur dans le bac k (kg)
 $\overline{r_k}$ vitesse de réaction apparente (mol.kg⁻¹.s⁻¹)

La vitesse de réaction apparente est définie expérimentalement au chapitre 4.

Equation sur les titres molaires dans le bac k :

$$\sum_j n_k x_{jk} = n_k \quad (5.3)$$

Equation des gaz parfaits dans le bac k :

$$p_k V_k = n_k R T_k \quad (5.4)$$

avec : p_k pression (Pa)
 T_k température (K)
 R constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

Contrainte sur le volume dans le bac k :

$$F_k - F_{k-1} = \frac{(V_k - V_{bac}) p_k}{\Delta t R T_k} \quad (5.5)$$

avec : V_{bac} volume d'un bac (m³)
 Δt pas de temps (s)

Equation de la pression dans le bac k :

$$p_{k-1} - p_k = \Delta p_k \quad (5.6)$$

avec : Δp_k pertes de charge (Pa)

Les pertes de charge sont calculées à partir des corrélations définies au chapitre 4.

Bilan enthalpique sur le milieu réactionnel dans le bac k :

$$\dot{Q}_k + \dot{W}_k + F_{k-1} h_{k-1} - F_k h_k = \frac{dU_k}{dt} \quad (5.7)$$

avec : \dot{Q}_k puissance thermique (W)
 \dot{W}_k puissance mécanique (W)
 h_{k-1} et h_k enthalpie molaire du mélange réactionnel d'entrée et de sortie (J.mol⁻¹)
 U_k énergie interne (J)

Par définition :

$$\dot{W}_k = -p_k \frac{dV_k}{dt} \quad (5.8)$$

$$\frac{dU_k}{dt} = \frac{dH_k}{dt} - p_k \frac{dV_k}{dt} - V_k \frac{dp_k}{dt} \quad (5.9)$$

avec : H_k enthalpie (J) telle que $H_k = n_k h_k$

$$\dot{Q}_k = \alpha_k S_{ec\,k} (T_k - T_{paroi\,k}) \quad (5.10)$$

avec : α_k coefficient de transfert thermique (J.m⁻².K⁻¹)
 $S_{ec\,k}$ surface d'échange (m²)
 $T_{paroi\,k}$ température de paroi (K)

Le coefficient de transfert thermique est calculé à partir des corrélations définies au chapitre 4, et la surface de transfert thermique correspond à la surface en contact avec les deux fluides :

$$S_{ec\,k} = 2 l L_k \quad (5.11)$$

avec : l largeur du réacteur (m)
 L_k longueur du bac k (m)

Le bilan thermique s'écrit alors :

$$\alpha_k S_{ec\,k} (T_k - T_{paroi\,k}) - p_k \frac{dV_k}{dt} + F_{k-1} h_{k-1} - F_k h_k = \frac{d(n_k h_k)}{dt} \quad (5.12)$$

1.2.2. Fluide caloporteur

Le fluide caloporteur considéré est de la vapeur d'eau surchauffée.

Bilan matière dans le bac k :

$$F_{calo\ k-1} - F_{calo\ k} = \frac{dn_{calo\ k}}{dt} \quad (5.13)$$

avec : $F_{calo\ k-1}$ et $F_{calo\ k}$ débit molaire d'entrée et de sortie (mol.s^{-1})

$n_{calo\ k}$ nombre total de moles (mol)

Equation des gaz parfaits dans le bac k :

$$p_{calo\ k} V_{calo\ k} = n_{calo\ k} R T_{calo\ k} \quad (5.14)$$

avec : $p_{calo\ k}$ pression (Pa)

$T_{calo\ k}$ température (K)

$V_{calo\ k}$ volume (m^3)

Contrainte sur le volume dans le bac k :

$$F_{calo\ k} - F_{calo\ k-1} = \frac{(V_{calo\ k} - V_{calo\ bac})p_{calo\ k}}{\Delta t R T_{calo\ k}} \quad (5.15)$$

avec : $V_{calo\ bac}$ volume d'un bac (m^3)

Equation de la pression dans le bac k :

$$p_{calo\ k-1} - p_{calo\ k} = \Delta p_{calo\ k} \quad (5.16)$$

avec : $\Delta p_{calo\ k}$ pertes de charge (Pa)

Les pertes de charge sont calculées à partir des corrélations définies au chapitre 1 pour un canal rectangulaire lisse.

Bilan enthalpique sur le milieu réactionnel dans le bac k :

$$\alpha_{calo\ k} S_{ec\ k} (T_{calo\ k} - T_{paroi\ k}) - p_{calo\ k} \frac{dV_{calo\ k}}{dt} + F_{calo\ k-1} h_{calo\ k-1} - F_{calo\ k} h_{calo\ k} = \frac{dh_{calo\ k}}{dt} \quad (5.17)$$

avec : $h_{calo\ k-1}$ et $h_{calo\ k}$ enthalpie molaire d'entrée et de sortie (J.mol^{-1})

$\alpha_{calo\ k}$ coefficient de transfert thermique ($\text{J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)

Le coefficient de transfert thermique est calculé à partir des corrélations définies au chapitre 1 pour un canal rectangulaire lisse.

1.2.3. Paroi

Bilan enthalpique sur la paroi dans le bac k :

$$m_{paroi\ k} c_{p\ paroi} \frac{dT_{paroi\ k}}{dt} = \alpha_k S_{ec\ k} (T_{paroi\ k} - T_k) + \alpha_{calo\ k} S_{ec\ k} (T_{paroi\ k} - T_{calo\ k}) - \frac{\lambda_{paroi}}{e_{paroi}} S_{ec\ paroi\ k} (T_{paroi\ k} - T_{paroi\ k-1}) \quad (5.18)$$

avec : $m_{paroi\ k}$ masse de la paroi (kg)
 $c_{p\ paroi}$ capacité calorifique massique de la paroi (J.kg⁻¹.K⁻¹)
 $T_{paroi\ k-1}$ et $T_{paroi\ k}$ température de la paroi au bac $k-1$ et le bac k (K)
 λ_{paroi} conductivité thermique de la paroi (W.m⁻¹.K⁻¹)
 e_{paroi} épaisseur de la paroi (m)

1.2.4. Propriétés de mélange

Les propriétés de mélange sont calculées pour chaque bac, à chaque pas de temps. Les propriétés des corps purs sont déterminées en fonction de la température selon des polynômes obtenus avec le logiciel Component Plus de la société ProSim. Les lois pour les calculs des propriétés de mélange sont tirées de Reid *et al.* (1987).

Masse molaire :

$$M = \sum_j x_j M_j \quad (5.19)$$

avec : M masse molaire du mélange (kg.mol⁻¹)
 M_j masse molaire de l'élément j (kg.mol⁻¹)
 x_j fraction molaire de l'élément j

Capacité calorifique :

$$C_p = \sum_j x_j C_{p\ j} \quad (5.20)$$

avec : C_p capacité calorifique molaire du mélange (J.mol⁻¹.K⁻¹)
 $C_{p\ j}$ capacité calorifique molaire de l'élément j (J.mol⁻¹.K⁻¹)

Viscosité dynamique :

$$\mu = \sum_i \frac{x_i \mu_i}{\sum_j x_j \phi_{ij}} \quad (5.21)$$

avec : μ_i et μ_j viscosité dynamique des éléments i et j (Pa.s)

μ viscosité dynamique du mélange (Pa.s)

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (5.22)$$

Conductivité thermique :

$$\lambda = \sum_i \frac{x_i \lambda_i}{\sum_j x_j \phi_{ij}} \quad (5.23)$$

avec : λ_i et λ_j conductivité thermique des éléments i et j (W.m⁻¹.K⁻¹)

λ conductivité thermique du mélange (W.m⁻¹.K⁻¹)

Masse volumique du fluide :

Elle est déduite du volume molaire qui est défini selon la loi des gaz parfaits :

$$v = \frac{R T}{p} \quad (5.24)$$

$$\rho = \frac{M}{v} \quad (5.25)$$

avec : v volume molaire (m³.mol⁻¹)

R constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T température du fluide (K)

p pression (Pa)

ρ masse volumique (kg.m⁻³)

2. Confrontation de la modélisation aux résultats expérimentaux

L'exploitation des résultats expérimentaux en réaction chimique a permis de distinguer trois groupes de configurations géométriques de l'échangeur-réacteur :

- les mousses métalliques qui présentent les meilleures performances en terme de conversion en méthanol ;
- le lit fixe avec les taux de conversion en méthanol les plus faibles pour un même temps de passage modifié ;
- les ailettes avec des performances intermédiaires. Pour ce groupe, on choisit de modéliser les ailettes droites (Ailette1).

Expérimentalement, il a été montré que le système de chauffage fonctionne à température de paroi imposée. La simulation numérique respecte donc cette condition.

Dans cette partie, les résultats expérimentaux sont confrontés aux résultats de la simulation afin de valider la modélisation.

2.1. Ailettes droites

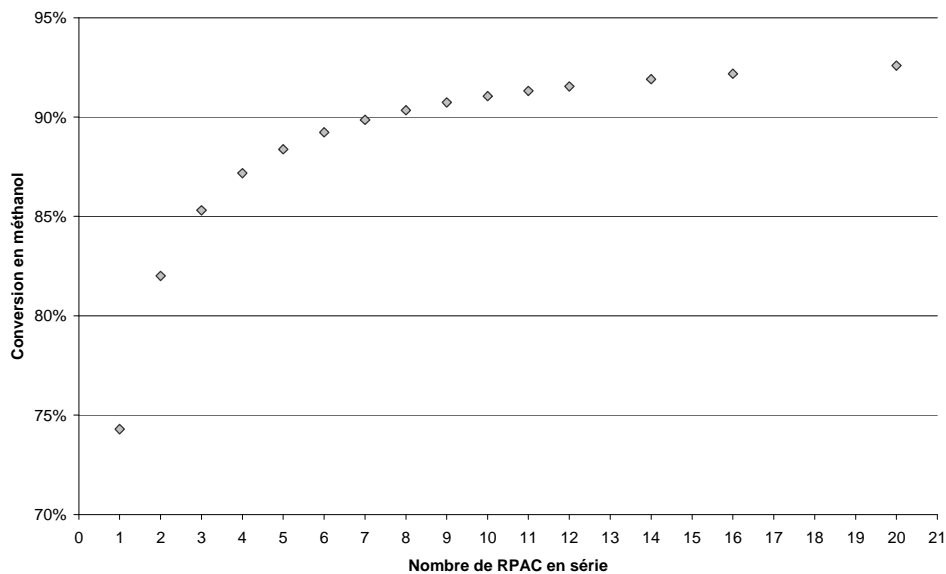


Figure 5.3 : Conversion en méthanol en fonction du nombre de RPAC pour les ailettes droites (avec $p_s = 2 \text{ bar rel.}$, $F_{\text{méthanol}} = 1,09.10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$)

Le modèle permet dans un premier temps de vérifier la validité du nombre de réacteurs parfaitement agités continus (RPAC) en série trouvé lors des mesures de distribution de temps de séjour.

En effet, cette figure montre que pour des conditions données, la conversion du méthanol augmente lorsque le nombre de RPAC augmente, jusqu'à 9 RPAC. Puis, la conversion atteint une asymptote. Par conséquent, le réacteur se comporte comme un réacteur piston à partir de 9 RPAC. Dans les mêmes

conditions que la simulation numérique, expérimentalement, la mesure de distribution des temps de séjour a conduit à un nombre de RPAC en série compris entre 5 et 15 dans la gamme de débits concernée. Par conséquent, l'hypothèse d'un réacteur piston faite pour la détermination expérimentale de la cinétique de réaction est en grande partie justifiée.

Les simulations suivantes ont été faites avec 9 RPAC.

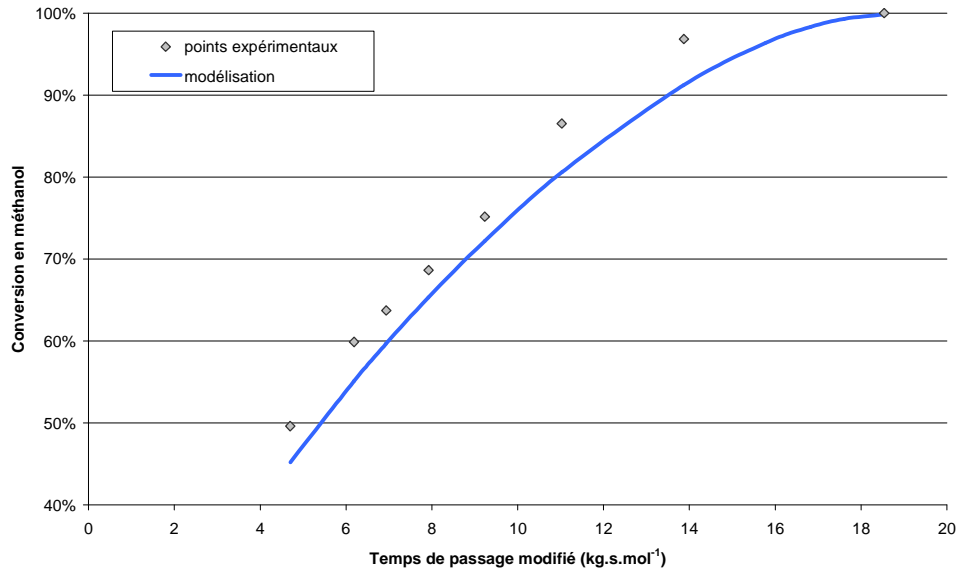


Figure 5.4 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les ailettes droites avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2\text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5\text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec la simulation numérique

D'après la figure précédente, la simulation est représentative des points expérimentaux avec un écart maximum de 10%. Cet écart est principalement dû au modèle cinétique de réaction et à sa calibration, qui s'est avérée être une des plus délicates.

2.2. Mousses métalliques

Comme dans le cas précédent, la figure suivante montre que la conversion du méthanol tend vers une asymptote lorsque le nombre de RPAC augmente. De la même manière que pour les ailettes droites, ce résultat confirme les résultats expérimentaux de distribution des temps de séjour qui indiquaient un nombre de RPAC compris entre 3 et 4 pour ces débits. L'hypothèse du réacteur piston pour la détermination du modèle cinétique est en partie validée.

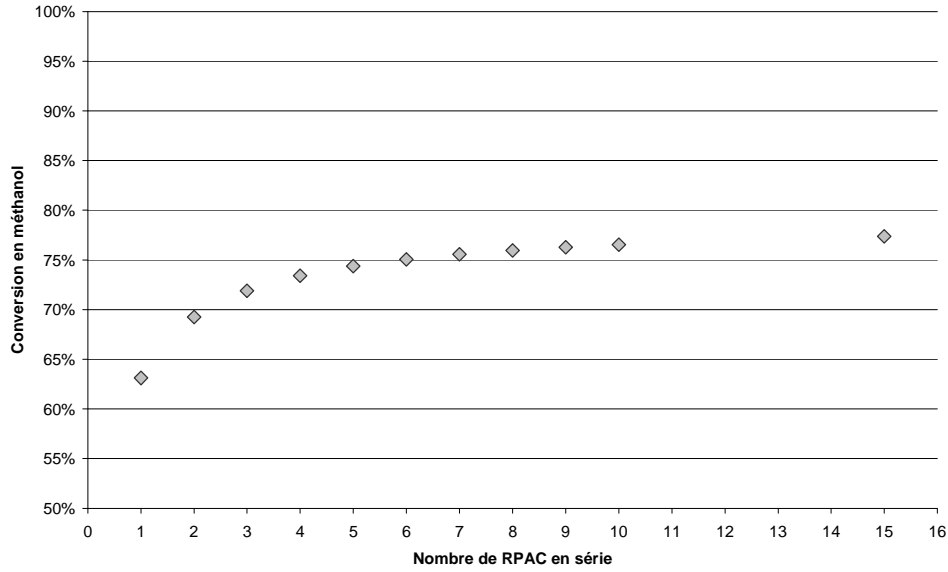


Figure 5.5 : Conversion en méthanol en fonction du nombre de RPAC pour les mousses métalliques (avec $p_s = 2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}} = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$)

Les simulations suivantes sont faites pour 5 RPAC.

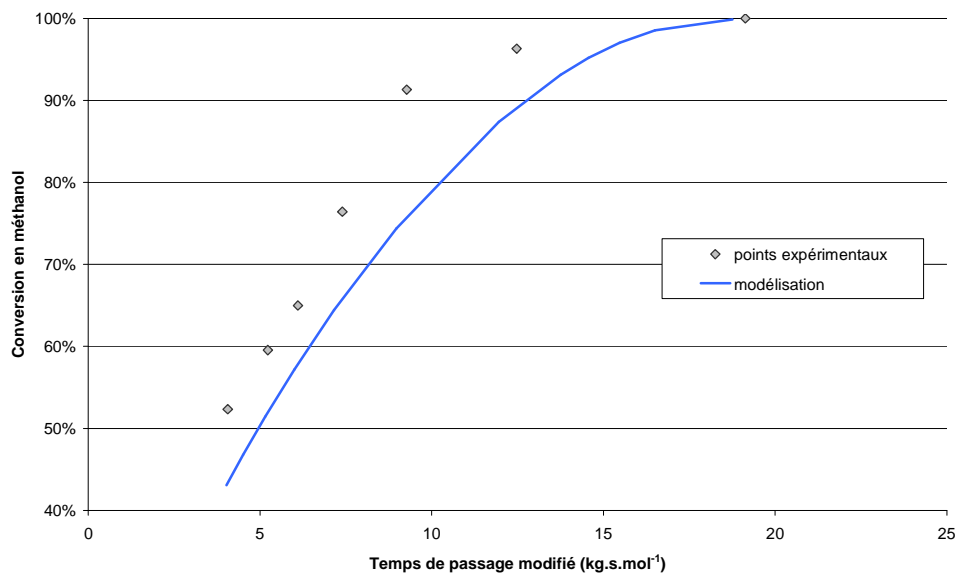


Figure 5.6 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les mousses avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec la simulation numérique

D'après la figure précédente, la simulation est représentative des points expérimentaux avec un écart maximum de 18%. Comme pour les ailettes droites, cet écart est principalement dû au modèle cinétique.

2.3. Lit fixe

De la même manière que pour les ailettes droites, nous avons vérifié que la conversion du méthanol tendait bien vers une asymptote avec le nombre croissant de RPAC (figure 5.7).

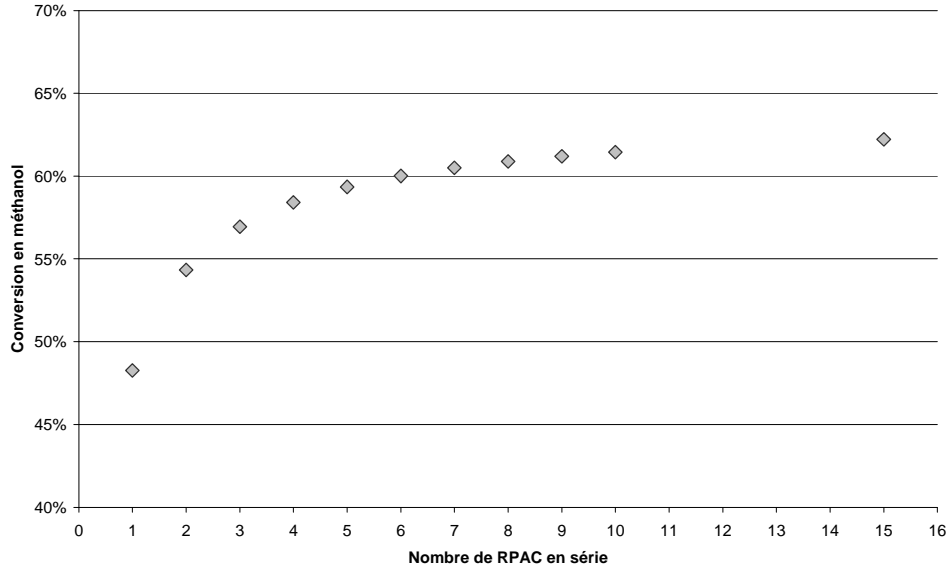


Figure 5.7 : Conversion en méthanol en fonction du nombre de RPAC pour le lit fixe (avec $p_s = 2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}} = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$)

Comme précédemment, ce résultat confirme les résultats expérimentaux de la distribution des temps de séjour qui indiquaient un nombre de RPAC compris entre 12 et 3 pour ces débits. L'hypothèse du réacteur piston pour la détermination du modèle cinétique est validée.

Les simulations suivantes sont faites pour 5 RPAC.

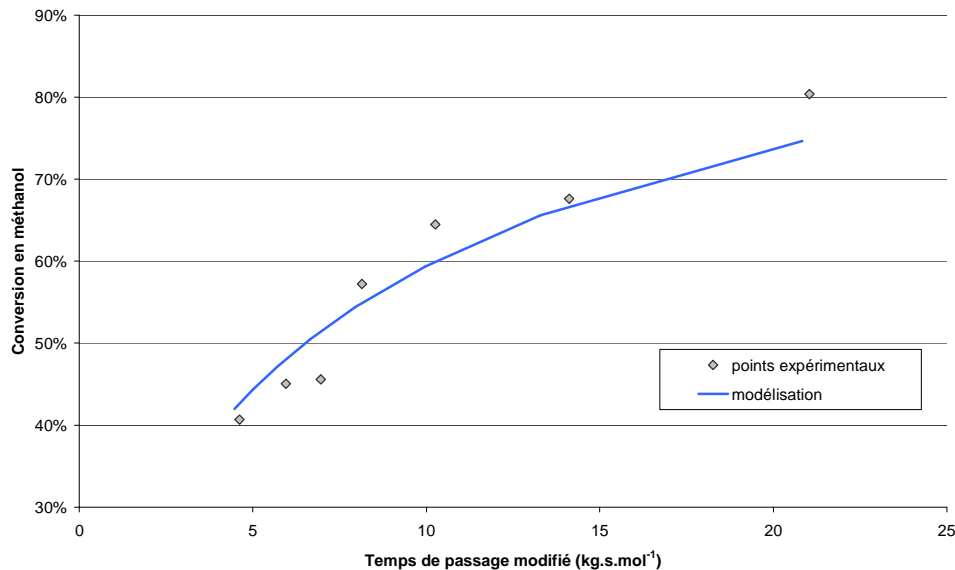


Figure 5.8 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié le lit fixe avec $T = 240^\circ\text{C}$, $p_s = 2$ bar rel. et $Q_{N_2} = 5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des points expérimentaux avec la simulation numérique

D'après la figure précédente, la simulation est représentative des points expérimentaux avec un écart maximum de 10%. Comme pour les ailettes droites, cet écart est principalement dû au modèle cinétique.

3. Etude de cas

Le but de cette partie est de dimensionner un échangeur-réacteur avec les trois configurations géométriques présentées précédemment pour un cas concret puis de comparer les résultats obtenus.

3.1. Cahier des charges

L'objectif de l'étude est de dimensionner un échangeur-réacteur pour produire de l'hydrogène afin d'alimenter une pile à combustible pour une automobile.

Dans le cas d'une voiture de 50CV, le besoin minimum en énergie est de 37kW. Il faut ajouter l'énergie nécessaire au fonctionnement des pompes, compresseurs, chauffage intérieur... ce qui porte le besoin minimum en énergie à 50kW. Bien que la conduite normale ne requière pas cette énergie pour une longue période, le système doit être capable de délivrer cette quantité afin de répondre à la demande maximale.

Pour une pile qui fonctionne à 400K avec une efficacité de 37%, il faut $0,55 \text{ mol.s}^{-1}$ ou $1,1 \text{ g.s}^{-1}$ d'hydrogène utilisable soit environ 2000 mol.h^{-1} ou 4 kg.h^{-1} pour un système qui a besoin de 50kW. On rappelle qu'en sortie de pile, 8% d'hydrogène est rejeté, donc dans le carburant alimentant la pile, seul 92% de l'hydrogène présent sera utilisable.

En plus de la contrainte de production en hydrogène, la conversion en méthanol est de 97%, la température est fixée à 240°C et la pression à 3 bar abs. en sortie du réacteur. De plus, les conditions d'alimentations sont conservées, c'est-à-dire un rapport molaire d'eau par rapport au méthanol de 1,5 et un débit d'azote de 5 NL.min^{-1} . Comme précédemment, la simulation se fait à température de paroi imposée.

L'étude de l'échangeur-réacteur muni des ailettes droites est détaillée afin de comprendre la démarche de dimensionnement. Pour les deux autres configurations, seuls les résultats importants sont donnés.

3.2. Ailettes droites

Les conditions de débit de production en hydrogène et de conversion en méthanol imposent :

- le flux molaire entrant en méthanol de $0,19 \text{ mol.s}^{-1}$ (équation 2.8 pour la réaction et équation 3.11 pour le calcul du flux molaire en méthanol) ;
- la masse de catalyseur déduite du temps de passage modifié obtenu avec la simulation numérique est présentée sur la figure suivante.

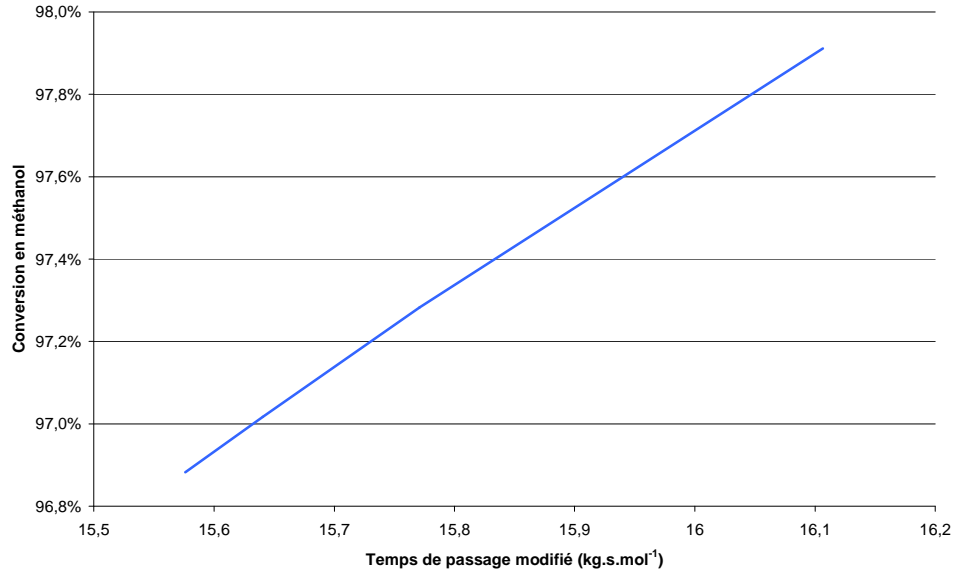


Figure 5.9 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les ailettes droites avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2\text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5\text{ NL.min}^{-1}$: simulation numérique

D'après la figure ci-dessus, pour une conversion de 97% en méthanol, le temps de passage modifié est de $15,64\text{ kg.s.mol}^{-1}$ ce qui correspond à une masse de catalyseur de 3 kg, dans les conditions de cette étude.

Si on conserve la géométrie étudiée expérimentalement (largeur 4 cm, hauteur 5 mm et longueur 1 m), avec 15,14 g de catalyseur, il faut alors 198 m de réacteur ou un empilement de 198 réacteurs de 1 m pour atteindre la production voulue en hydrogène. Ceci n'est pas réaliste.

Pour diminuer cette longueur, la largeur du réacteur est multipliée par 10 soit une largeur de 40 cm. En gardant la même proportion de catalyseur par unité de volume, la masse de catalyseur dans un réacteur de 1 m est de 151,4 g. Afin de conserver les propriétés thermo-hydrauliques, la condition d'iso-vitesse est respectée. Une simulation numérique permet de vérifier les calculs (figure suivante).

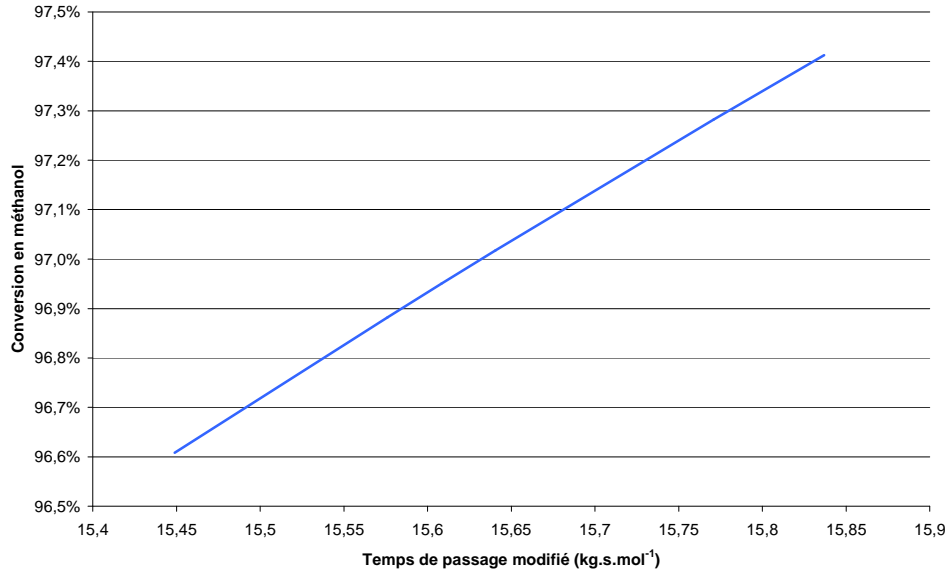


Figure 5.10 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les ailettes droites avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2\text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5\text{ NL.min}^{-1}$: simulation numérique avec un réacteur d'une largeur de 40 cm

On obtient bien un temps de passage modifié de $15,64\text{ kg.s.mol}^{-1}$. Dans ces conditions, il faut 20 m de réacteur soit 20 passes de 1 m empilées.

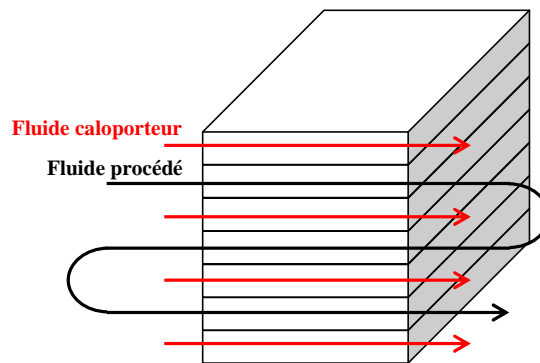


Figure 5.11 : Schéma de l'échangeur-réacteur avec les canaux pour le fluide caloporteur et pour le fluide réactionnel

La figure ci-dessus représente la configuration de l'échangeur-réacteur dimensionné. Ainsi, le réacteur fait 1 m de long, 0,4 m de large et 0,25 m de hauteur soit un volume de $0,1\text{ m}^3$ (en supposant qu'une passe fait 6 mm de haut avec 5 mm pour le canal et 1 mm pour la paroi).

Une étude paramétrique permet d'évaluer l'influence de la température et de la pression sur le dimensionnement. Ainsi, les conditions sont les mêmes, c'est-à-dire un flux molaire entrant en méthanol de $0,19\text{ mol.s}^{-1}$ avec une conversion en méthanol de 97% en sortie et donc une masse de catalyseur imposée par le passage modifié obtenu avec la simulation numérique. Les résultats des simulations numériques sont présentés dans le tableau suivant.

Température du réacteur (°C)	Pression en sortie du réacteur (bar abs.)	Temps de passage modifié (kg.s.mol ⁻¹)
240	3	15,64
280	3	4,33
240	10	14,97

Tableau 5.1 : Résultats des simulations pour l'étude paramétrique (la largeur du réacteur est de 40 cm)

D'après le tableau précédent, une augmentation de la température de 40°C engendre une diminution du temps de passage modifié d'un facteur 3,6 et donc le nombre de réacteurs calculé précédemment peut être divisé par 3,6 ce qui donne 6 passes empilées de 1 m au lieu de 20 pour atteindre la production en hydrogène désirée. La pression n'a pas d'effet significatif sur le temps de passage modifié et son augmentation permet seulement d'augmenter la concentration du gaz.

Par contre, dans les simulations faites précédemment, le méthanol et l'eau sont dilués avec de l'azote afin d'augmenter la vitesse dans le réacteur et d'être représentatives des mesures expérimentales. Dans les conditions de la simulation à 240°C, le fait de ne pas mettre de gaz vecteur augmente la conversion en méthanol de 1,8% (en passant de 97% à 98,8%). Toutefois, ceci modifie les propriétés thermo-hydrauliques et diminue notamment le coefficient de transfert thermique.

3.3. Mousses métalliques

Examinons maintenant le cas avec les mousses métalliques.

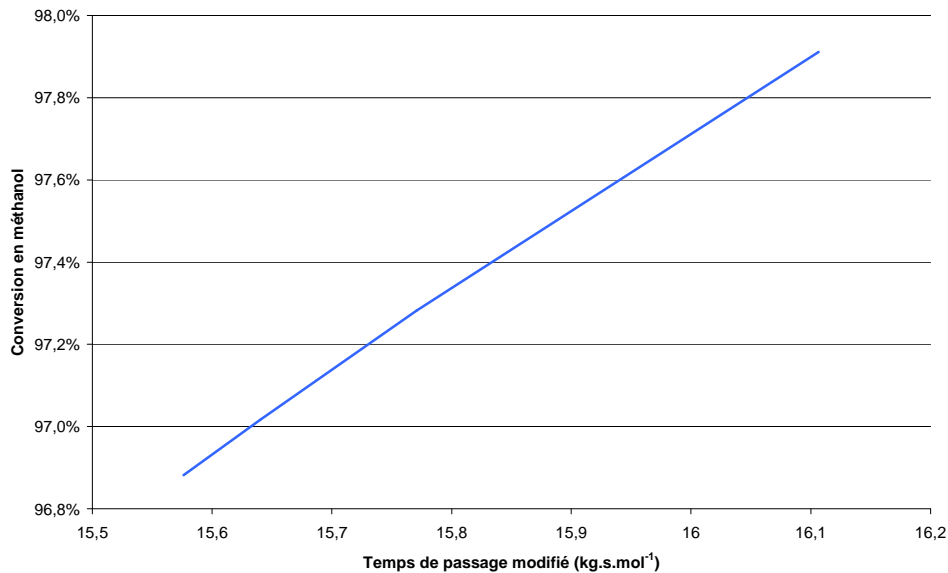


Figure 5.12 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour les mousses métalliques avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s = 2 \text{ bar rel.}$ et $Q_{\text{N}_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$: simulation numérique

Les conditions de débit de production en hydrogène et de conversion en méthanol imposent :

- le flux molaire entrant en méthanol de $0,19 \text{ mol.s}^{-1}$;
- pour une conversion de 97% en méthanol, le temps de passage modifié est de $16,42 \text{ kg.s.mol}^{-1}$ ce qui correspond à une masse de catalyseur de 3,1 kg.

Si l'on conserve la géométrie étudiée expérimentalement, avec 9,902 g de catalyseur, il faut alors 313 m de réacteur ou un empilement de 313 passes, ce qui n'est pas réaliste.

Pour diminuer cette longueur, la largeur du réacteur est multipliée par 10 soit une largeur de 40 cm. En gardant la même proportion de catalyseur par unité de volume, la masse de catalyseur dans un réacteur de 1 m est de 99,02 g. Afin de conserver les propriétés thermo-hydrauliques, la condition d'iso-vitesse est respectée. Dans ces conditions, il faut 32 m de réacteur soit 32 passes de 1 m empilées pour atteindre la production en hydrogène désirée ce qui représente un volume de $0,16 \text{ m}^3$.

La même étude paramétrique que pour les ailettes droites est faite et les résultats des simulations numériques sont présentés dans le tableau suivant.

Température du réacteur (°C)	Pression en sortie du réacteur (bar abs.)	Temps de passage modifié (kg.s.mol ⁻¹)
240	3	16,42
280	3	5,57
240	10	14.65

Tableau 5.2 : Résultats des simulations pour l'étude paramétrique (la largeur du réacteur est de 40 cm)

D'après le tableau précédent, une augmentation de la température de 40°C engendre une diminution du temps de passage modifié d'un facteur 2,9 et donc le nombre de réacteurs peut être divisé par 2,9 ce qui donne 11 passes empilées de 1 m au lieu de 32. Par contre, la pression n'a pas d'effet significatif sur le temps de passage modifié et son augmentation permet seulement d'augmenter la concentration du gaz.

3.4. Lit fixe

Enfin, reprenons les calculs avec la situation de référence en lit fixe.

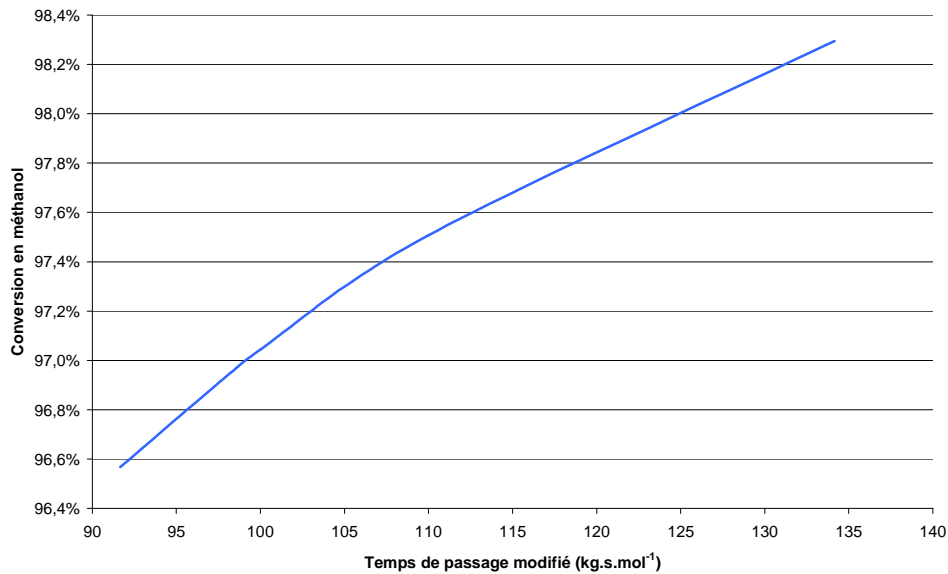


Figure 5.13 : Conversion en méthanol en fonction du temps de passage modifié pour le lit fixe avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2\text{ bar rel.}$ et $Q_{N_2}=5\text{ NL.min}^{-1}$: simulation numérique

Les conditions de débit de production en hydrogène et de conversion en méthanol imposent :

- le flux molaire entrant en méthanol de $0,19\text{ mol.s}^{-1}$;
- pour une conversion de 97% en méthanol, le temps de passage modifié est de $99,1\text{ kg.s.mol}^{-1}$ ce qui correspond à une masse de catalyseur de 18,8 kg.

Si l'on conserve la géométrie étudiée expérimentalement, avec 11 g de catalyseur, il faut alors 1709 m de réacteur ou un empilement de 1709 passes, ce qui n'est pas réaliste.

Pour diminuer cette longueur, la largeur du réacteur est multipliée par 10 soit une largeur de 40 cm. En gardant la même proportion de catalyseur par unité de volume, la masse de catalyseur dans un réacteur de 1 m est de 110 g. Afin de conserver les propriétés thermo-hydrauliques, la condition d'iso-vitesse est respectée. Dans ces conditions, il faut 171 m de réacteur soit 171 passes de 1 m empilées pour atteindre la production en hydrogène désirée ce qui représente un volume de $0,82\text{ m}^3$. C'est encore considérable.

La même étude paramétrique que pour les ailettes droites est faite et les résultats des simulations numériques sont présentés dans le tableau suivant.

Température du réacteur (°C)	Pression en sortie du réacteur (bar abs.)	Temps de passage modifié (kg.s.mol ⁻¹)
240	3	99,1
280	3	14,1
240	10	25,29

Tableau 5.3 : Résultats des simulations pour l'étude paramétrique (la largeur du réacteur est de 40 cm)

D'après le tableau précédent, une augmentation de la température de 40°C engendre une diminution du temps de passage modifié d'un facteur 7 et donc le nombre de réacteurs peut être divisé par 7 ce qui donne 25 réacteurs empilés de 1 m au lieu de 171. De plus, l'augmentation de la pression de 7 bar en sortie du réacteur permet de diminuer le temps de passage modifié d'un facteur 3,9 et donc le nombre de réacteurs peut être divisé par 3,9 ce qui donne 44 réacteurs empilés de 1 m au lieu de 171.

Pour le lit fixe, la température et la pression du réacteur ont un impact important sur le taux de conversion en méthanol, et il est donc possible de diminuer fortement le nombre de réacteurs en ajustant au mieux ces deux paramètres.

3.5. Comparaison

	Temps de passage modifié (kg.s.mol ⁻¹)	Masse de catalyseur (kg)	Nombre de passes	Volume (m ³)
Ailettes droites	15,64	3	20	0,1
Mousses métalliques	16,42	3,1	32	0,16
Lit fixe	99,1	18,8	171	0,82

Tableau 5.4 : Résultats du dimensionnement de l'échangeur-réacteur pour les trois configurations : ailettes droites, mousses métalliques et lit fixe

Le tableau ci-dessus récapitule le dimensionnement pour chaque configuration d'échangeur-réacteur. Le réacteur à lit fixe demande six fois plus de catalyseur pour atteindre la production en hydrogène voulue que les configurations de l'échangeur-réacteur avec les mousses métalliques ou les ailettes.

Les ailettes et les mousses métalliques ont un temps de passage modifié équivalent et donc il faut pour chacun des inserts la même quantité de catalyseur pour atteindre la production en hydrogène voulue. Toutefois, la quantité de catalyseur déposé sur les ailettes est supérieure à celle déposée sur les mousses ce qui explique un nombre de réacteurs plus faible. Ces résultats permettent de mettre en avant l'importance de la quantité de catalyseur déposée puisque au vu de cette étude, l'ailette droite est plus intéressante que les mousses métalliques pour l'application étudiée.

4. Conclusion

Ce chapitre a permis de détailler la modélisation mise en œuvre pour représenter un échangeur-réacteur.

Les simulations numériques permettent de représenter les points expérimentaux avec une erreur de 20% maximum pour les configurations en lit fixe, mousses métalliques et ailettes droites. Cet écart avec les points expérimentaux est essentiellement dû aux modèles cinétiques qui ont été calibrés à partir de lois de la littérature avec un modèle de réacteur piston. De plus, l'étude sur le nombre de RPAC en série a permis de valider dans une large mesure l'hypothèse du réacteur piston. En effet, dans les trois cas, pour des conditions données, la conversion en méthanol tend vers une asymptote lorsque le nombre de RPAC augmente, et le nombre de RPAC trouvé expérimentalement se trouve au début de cette asymptote.

L'étude de cas concernant le dimensionnement d'un échangeur-réacteur pour produire de l'hydrogène afin d'alimenter une pile à combustible pour une automobile a mis en évidence l'intérêt d'utiliser des inserts tels que les mousses métalliques ou les ailettes. En effet, le réacteur à lit fixe est cinq à huit fois plus grand en taille que les échangeurs-réacteurs avec les mousses ou les ailettes. Enfin, cette étude a permis de montrer l'importance de la quantité de catalyseur déposée sur les inserts, puisque les ailettes droites permettent d'avoir un échangeur-réacteur 1,6 fois plus petit que les mousses métalliques.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions

L'objectif principal de ce travail consistait d'une part, à évaluer la pertinence d'utiliser des géométries d'échangeurs compacts comme réacteur catalytique en comparant leurs performances à celles des technologies traditionnelles telles que le lit fixe. D'autre part, une modélisation du comportement de ces échangeurs-réacteurs en réaction catalytique gaz / solide a été entreprise, permettant de déterminer ultérieurement des conditions opératoires optimales de fonctionnement.

L'étude bibliographique réalisée sur les réacteurs a permis de montrer qu'un échangeur multifonctionnel, dans le cadre de réactions catalytiques hétérogènes, présente des avantages par rapport aux technologies traditionnelles. En effet, les technologies couramment utilisées dans l'industrie comme le lit fixe présentent :

- une faible efficacité en transfert thermique radial au niveau du lit catalytique ;
- une résistance au transfert de chaleur dans la région proche de la paroi du réacteur.

Pour des réactions endothermiques ou exothermiques, ces inconvénients peuvent provoquer l'apparition de points froids ou chauds, qui conduisent à la diminution de l'efficacité du catalyseur par unité de volume.

Selon la littérature, les réacteurs structurés du type échangeur-réacteur sont bien adaptés pour résoudre ces problèmes grâce :

- au contrôle thermique de la réaction qui améliore la conversion mais aussi la sélectivité ;
- au couplage direct de la réaction et du transfert thermique qui permet l'intégration de ce type de procédé dans une chaîne de fabrication avec réutilisation des fluides chauds ou froids et ainsi une économie d'énergie ;
- à leur compacité qui permet de fabriquer des systèmes intégrés avec le couplage de réactions endothermique et exothermique.

Après avoir fait le bilan des technologies innovantes que l'on trouve dans la littérature, les structures d'échangeurs compacts telles que les ailettes et les mousses métalliques semblent de bons candidats pour répondre à la problématique de l'intensification des procédés. De plus, le fait que ces géométries soient présentes sur le marché des échangeurs industriels permet d'avoir une géométrie facile à fabriquer et à moindre coût mais aussi un scale-up plus aisé avec une optimisation des échanges thermiques bien maîtrisée.

Cependant, la mise en œuvre de telles géométries comme structures catalytiques a aussi des inconvénients :

- une baisse d'activité du catalyseur plus rapide due à une quantité plus faible qu'en lit fixe ou en monolithe ;

- la difficulté de tenue de la couche catalytique sur des matériaux qui peuvent être amenés à se dilater ou à se rétracter ;
- le remplacement du catalyseur.

Afin de bien cerner les propriétés géométriques et thermo-hydrauliques des échangeurs-réacteurs, une étude bibliographique a été faite sur chaque structure utilisée dans ce travail de thèse : ailettes droites et décalées, mousses et lit fixe. D'une part, cette étude a permis de comprendre et quantifier les phénomènes thermo-hydrodynamiques mis en jeu dans le réacteur, et ainsi d'avoir des corrélations représentatives des phénomènes physiques, exploitables ensuite lors de la modélisation du réacteur. D'autre part, elle a mis en avant l'importance de faire des mesures expérimentales de pertes de charge et de coefficients d'échange thermique, les corrélations classiques de la littérature n'étant pas toujours adaptées. Enfin, le déroulement de la réaction dans le système poreux qu'est le catalyseur a été expliqué pour comprendre les mécanismes en jeu et déterminer ce qui régit la vitesse de réaction (réaction chimique ou transfert interne ou externe). Les réacteurs structurés ont un rôle important face aux limitations diffusionnelles qu'ils peuvent atténuer voire supprimer par rapport aux technologies classiques type lit fixe.

Afin de choisir une réaction modèle pour cette étude, une étude bibliographique a été faite sur les réactions catalytiques endothermiques industrielles. Parmi ces réactions, la réaction de vapo-reformage a été choisie car elle se fait à température et pression modérée et est bien documentée du fait de l'utilisation de l'hydrogène comme nouvelle source d'énergie. Elle présente de plus l'avantage d'utiliser un catalyseur qui se désactive lentement et qui peut se régénérer facilement. Cette réaction est généralement menée en lit fixe, configuration qui pourra servir de référence de comparaison des différents garnissages structurés étudiés dans ce travail.

Cette réaction a été étudiée en détail afin de comprendre son déroulement et de disposer de lois cinétiques. Cette étude a aussi mis en évidence la complexité d'une réaction catalytique avec l'intervention de sites particuliers à des réactions ou à des molécules. Malgré cette complexité, on constate que :

- le mécanisme le plus simple et le plus courant pour la réaction de vapo-reformage du méthanol est la réaction de décomposition du méthanol suivie de la réaction de gaz à l'eau ;
- la plupart des lois cinétiques dépendent des seuls constituants suivants : l'eau, le méthanol, l'hydrogène et le dioxyde de carbone et sont facilement utilisables.

L'introduction des lois cinétiques trouvées dans la littérature dans un modèle de réacteur piston a mis en évidence d'importantes différences entre elles, même si l'augmentation de la température diminue les écarts. De plus, elles ne sont pas toutes sensibles à la pression. Un large choix de lois cinétiques est donc possible pour représenter au mieux les points expérimentaux et donc modéliser la vitesse de réaction.

Une étude expérimentale sur plusieurs revêtements catalytiques a servi à choisir le catalyseur pour les tests systématiques des différents inserts. La méthode choisie est issue des travaux de Reuse (2003) et se base sur l'utilisation d'un catalyseur commercial. De plus, pour déterminer les conditions optimales d'utilisation, une étude avec ce catalyseur a été réalisée en lit fixe. Ces tests ont permis de modéliser la vitesse de réaction et donc d'estimer les limitations diffusionnelles externe et interne. Dans la configuration en lit fixe, il n'y a pas de limitation aux transferts interne et externe de masse et de chaleur. Par contre, la réaction étant endothermique, il est à craindre la présence d'un gradient radial de température au sein du lit fixe. Par conséquent, on peut prévoir que l'utilisation d'inserts améliorant le transfert de chaleur par rapport au lit fixe aura un impact positif sur la réaction chimique.

L'étude expérimentale thermo-hydraulique a mis en évidence la faible efficacité du lit fixe par rapport aux autres inserts et, par conséquent, le bénéfice qu'apportent des géométries tels que les mousses ou les ailettes par rapport aux technologies traditionnelles. De plus, la comparaison des autres inserts montre que les mousses métalliques sont moins performantes que les ailettes droites et décalées, à cause des résistances thermiques de contact à la paroi du réacteur et des pertes de charge générées plus importantes.

L'étude expérimentale en réaction chimique a démontré l'intérêt de l'utilisation de structures telles que les mousses ou les ailettes par rapport au lit fixe. En effet, le lit fixe est beaucoup moins performant en terme de conversion en méthanol que les autres inserts car il est limité par sa faible efficacité thermique à cause de la présence de gradient radial de température et de résistance de contact au sein du lit. De plus, les mousses semblent améliorer le taux de conversion en méthanol et donc la vitesse de réaction à cause du phénomène de mélange qu'elles génèrent. Toutefois, cette amélioration de la conversion engendre une diminution de la sélectivité en dioxyde de carbone. Par conséquent, l'amélioration des performances en réaction chimique est un compromis entre la productivité et la sélectivité désirées. En effet, la sélectivité en dioxyde de carbone diminue lorsque le taux de conversion en méthanol augmente, mais l'utilisation d'inserts n'a aucun impact sur la sélectivité.

De plus, l'étude sur les différentes géométries d'ailettes a montré qu'il n'y a pas d'effet de la serration (c'est-à-dire du décalage des ailettes) et du diamètre hydraulique sur la réaction chimique. Ceci est dû au régime d'écoulement très laminaire qui ne permet pas l'apparition de turbulence à proprement parler.

Toutefois, il est important de remarquer que la charge maximale de catalyseur par unité de volume de réacteur est plus importante pour le lit fixe que pour les réacteurs structurés, ce qui a pour conséquence une diminution de la productivité par unité de volume de réacteur. L'intérêt de l'utilisation des réacteurs structurés par rapport au lit fixe est donc un compromis entre la charge de catalyseur et :

- l'amélioration de l'efficacité thermique qui permet d'augmenter le taux de conversion de la réaction ;
- la diminution des pertes de charge qui permet de diminuer la puissance de pompage.

Ce travail expérimental a permis d'établir des modèles physiques représentatifs du fonctionnement thermo-hydraulique et chimique de l'échangeur-réacteur qui ont été exploités pour sa modélisation globale.

Les simulations numériques permettent de représenter les points expérimentaux avec une erreur de 20% maximum pour les configurations en lit fixe, mousses métalliques et ailettes droites. Cet écart avec les points expérimentaux est essentiellement dû aux modèles cinétiques qui ont été tirés de la littérature. De plus, l'étude sur le nombre de RPAC en série a permis de valider l'hypothèse du réacteur piston. En effet, dans les trois cas, pour des conditions données, la conversion en méthanol tend vers une asymptote lorsque le nombre de RPAC augmente, et le nombre de RPAC trouvé expérimentalement se trouve au début de cette asymptote.

L'étude de cas concernant le dimensionnement d'un échangeur-réacteur pour produire de l'hydrogène afin d'alimenter une pile à combustible pour une automobile a mis en évidence l'intérêt d'utiliser des inserts tels que les mousses métalliques ou les ailettes. En effet, le réacteur à lit fixe est cinq à huit fois plus grand en taille que les échangeurs-réacteurs avec les mousses ou les ailettes. Enfin, cette étude a permis de montrer l'importance de la quantité de catalyseur déposée sur les inserts, puisque les ailettes droites permettent d'avoir un échangeur-réacteur 1,6 fois plus petit que les mousses métalliques.

Pour conclure, par rapport à l'étude sur les échangeurs-réacteurs en phase liquide de Ferrouillat (2004), dans le cas des réacteurs catalytiques hétérogènes, les structures d'échangeurs compacts les plus performantes en terme de transfert thermique, bien qu'intéressantes, ne donnent pas l'intensification attendu par rapport à leur potentiel à cause du régime d'écoulement très laminaire qui ne permet pas de créer du mélange. Pour aller plus loin, il faudrait donc concevoir des géométries dédiées aux spécificités des procédés catalytiques hétérogènes pour créer :

- de la surface pour le transfert thermique et le catalyseur ;
- du mélange même pour des faibles nombre de Reynolds.

Les mousses métalliques sont un premier pas, mais pour améliorer leur efficacité thermique, il faudrait impérativement les braser sur les parois d'échange. Enfin, elles pourraient être couplées à des mélangeurs chaotiques (Peerhossaini, 2006), par exemple, pour améliorer le mélange.

Perspectives

Enfin, compte tenu des nombreux aspects abordés, les perspectives de ce travail sont nombreuses.

L'étude de cas, en modélisation, a mis en évidence l'importance de la masse de catalyseur déposée sur les structures. En effet, malgré les meilleures performances en terme de conversion des mousses métalliques par rapports aux ailettes, ces dernières sont plus avantageuses en terme de compacité à cause de la quantité de catalyseur déposée plus importante. Il est donc nécessaire de faire une étude sur le dépôt de catalyseur afin de l'optimiser, comparer les différentes structures et déterminer la plus intéressante en terme de quantité de catalyseur.

De plus, la plus faible quantité de catalyseur déposée sur les structures que dans le lit fixe entraîne des problèmes de baisse d'activité plus rapide. Expérimentalement, ces problèmes de désactivation et régénération ont été mis en évidence. Ainsi, pour que l'utilisation de structures soit intéressante, l'activité du catalyseur doit durer suffisamment longtemps ou il doit pouvoir se régénérer. Il faut donc étudier le comportement du catalyseur en terme de vieillissement dans ces conditions d'utilisation.

L'étude expérimentale des différentes géométries d'échangeur s'est faite sans brasage pour des raisons pratiques. Le brasage des différents inserts et notamment des mousses métalliques augmente leur efficacité en terme de transfert thermique, on peut donc s'attendre à une amélioration de la conversion en réaction chimique. Toutefois, le brasage pose problème par rapport à la méthode de dépôt du catalyseur. En effet, l'opération de brasage se fait à chaud et peut endommager le catalyseur, il semble donc plus raisonnable de faire le dépôt après brasage, mais ce problème reste à résoudre.

La modélisation a été validée expérimentalement et a permis le dimensionnement d'un échangeur-réacteur pour un cas concret. Toutefois, par manque de temps, son potentiel n'a pas pu être pleinement exploité. En effet, elle pourrait être utilisée pour :

- une étude paramétrique afin de mettre en évidence les paramètres clefs pour le dimensionnement d'un échangeur-réacteur en catalyse hétérogène ;
- dimensionner un échangeur-réacteur afin d'effectuer des tests expérimentaux sur un appareillage d'échangeur-réacteur intégré (et brasé).

ANNEXES

ANNEXE A : Modèles physiques de la réaction et du transfert dans un solide poreux

Comme nous l'avons vu précédemment, les phénomènes thermo-hydrauliques sont spécifiques à chaque structure d'échangeur compact. Leur utilisation dans le cadre d'une réaction catalytique hétérogène nécessite en plus la compréhension des transferts et de la réaction dans un solide poreux.

L'objectif de cette étude bibliographique est de détailler le déroulement d'une réaction catalytique hétérogène afin d'identifier, par des critères de calcul, l'étape limitante qui gouverne la vitesse de réaction, à savoir la réaction chimique ou un phénomène de transfert.

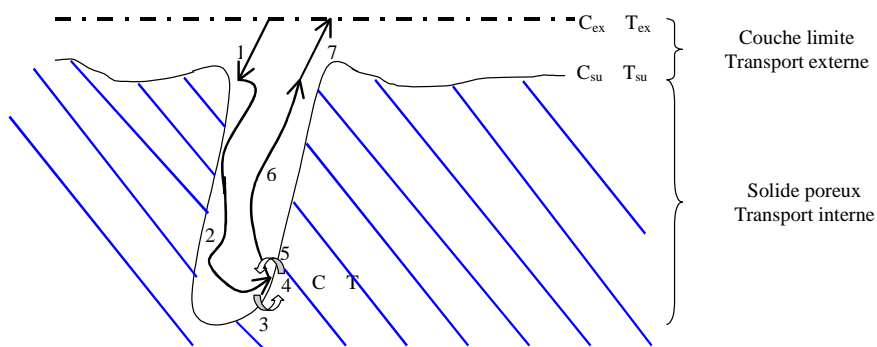
Dans un premier temps, le déroulement de la réaction catalytique hétérogène est expliqué. Puis l'étude des transferts externe et interne définit les critères pour déterminer l'étape limitante en supposant que le système est isotherme. Enfin, le cas non isotherme est abordé.

1. Principe de fonctionnement

La réaction considérée est du type :



Lors d'une réaction catalytique hétérogène, les réactifs présents dans le fluide réagissent sur la surface active du catalyseur poreux. Puis les produits de la réaction repartent de la surface du catalyseur vers l'écoulement principal du fluide. La réaction suit donc une série d'étapes présentées dans la figure ci-dessous.



- 8 diffusion à travers la couche limite autour du grain de solide (transfert externe)
- 9 diffusion à l'intérieur du solide poreux (transfert interne)
- 10 adsorption du réactif
- 11 réaction chimique proprement dite en phase adsorbée
- 12 désorption des produits
- 13 diffusion à l'intérieur du solide poreux (transfert interne)
- 14 diffusion à travers la couche limite autour du grain de solide (transfert externe)

Figure A.1 : Schéma du catalyseur représentant les étapes d'une réaction catalytique hétérogène.

L'étape la plus difficile impose la vitesse de réaction.

Afin de déterminer l'étape limitante, il est nécessaire de faire un bilan matière et thermique au niveau du volume de contrôle concerné c'est-à-dire la couche limite sur la surface du catalyseur pour les limitations externes et le pore du catalyseur pour les limitations internes.

Les bilans matières et thermiques sont donc développés ci-dessous puis lors de l'étude de chaque cas, les hypothèses de simplification sont données pour obtenir le bilan adapté.

- Bilan matière sur le volume V ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

Les bilans matière se font sur le réactif limitant A de coefficient stœchiométrique ν_A .

$$\underbrace{R_A}_{\text{production}} = \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A}_{\text{flux}} + \underbrace{\frac{\partial C_A}{\partial t}}_{\text{accumulation}} \quad (\text{A.2})$$

avec la densité de flux molaire (en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) :

$$\vec{n}_A = \underbrace{\vec{u} C_A}_{\text{densité de flux convectif}} - \underbrace{D_{eA} \vec{\nabla} C_A}_{\text{densité de flux diffusif}} \quad (\text{A.3})$$

- Bilan d'énergie sur le volume V (W)

$$\underbrace{\dot{Q} + \dot{W}}_{\text{Travail et chaleur échangée avec l'extérieur}} + \underbrace{(u_e + p_e V_e) \frac{dn_e}{dt} - (u_s + p_s V_s) \frac{dn_s}{dt}}_{\text{Echange de chaleur due au flux de matière}} = \underbrace{\frac{dU}{dt}}_{\text{Accumulation}} \quad (\text{A.4})$$

avec u_e, u_s l'énergie interne molaire partielle (en J.mol^{-1})

Les hypothèses suivantes sont admises :

- Le système est isobare ;
- A pression constante et sans changement d'état :

$$\sum_j n_j \frac{dh_j}{dt} = \sum_j (n_j C_{p_j}) \frac{dT}{dt} \quad (\text{A.5})$$

Le bilan s'écrit donc (en W.m^{-3}) :

$$\underbrace{- \sum_i r_i \Delta H_{ri}}_{\text{Chaleur due à la réaction et à la puissance échangée avec l'extérieur}} + \underbrace{P}_{\text{accumulation}} = \underbrace{\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t}}_{\text{flux}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \vec{q}}_{\text{flux}} \quad (\text{A.6})$$

Avec P la puissance échangée avec le milieu extérieur par unité de volume (en W.m^{-3})

$$\vec{q} = \underbrace{\vec{u} \rho c_p T}_{\text{densité de flux convectif}} - \underbrace{\lambda \vec{\nabla} T}_{\text{densité de flux conductif}} \quad \text{la densité de flux thermique (W.m}^{-2}\text{)}$$

La vitesse de réaction peut être limitée par les phénomènes de transfert interne ou externe. L'utilisation des bilans massique et thermique, présentés précédemment, permet dans chaque cas de définir si le phénomène de transfert est limitant ou non par rapport à la réaction.

2. Critères pour déterminer l'étape limitante en transfert externe

Afin de déterminer les critères de résistances externes aux transferts de masse et de chaleur, les bilans massique et thermique sont écrits sur le volume de contrôle comprenant la couche limite (où le fluide stagne). Dans ce cas, seules les limitations qui peuvent être dues à la couche limite sont considérées.

2.1. Compétition entre réaction et transfert externe en isotherme

Il s'agit d'étudier la compétition entre la réaction, qui se déroule dans le catalyseur, et la résistance diffusionnelle à travers la couche limite de fluide stagnant qui l'entoure.

Présentation des hypothèses pour la simplification du bilan matière :

- Le débit de production chimique de l'élément A s'écrit de la manière suivante :

$$R_A = v_A \bar{r}_p V_p \quad (\text{A.7})$$

Dans ce cas, la vitesse de réaction effective \bar{r}_p est rapportée au volume du grain de catalyseur et s'exprime en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ de catalyseur.

- Il n'y a pas de convection donc seul le débit de transfert diffusionnel apparaît dans l'expression du flux :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = k_{DA} (C_{Aex} - C_{Asu}) S_p \quad (\text{A.8})$$

- Il n'y a pas d'accumulation donc $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$.

Bilan matière sur le catalyseur (en mol.s^{-1}) :

$$\underbrace{v_A \bar{r}_p V_p}_{\text{Débit transformé par la réaction}} = \underbrace{k_{DA} (C_{Aex} - C_{Asu}) S_p}_{\text{Débit transféré par diffusion dans la couche limite}} \quad (\text{A.9})$$

Ainsi, l'écriture du bilan matière permet de déduire la fraction de résistance externe :

$$f_e = \frac{C_{Aex} - C_{Asu}}{C_{Aex}} = \frac{|v_A| \bar{r}_p L_p}{k_{DA} C_{Aex}} \quad \text{avec} \quad L_p = \frac{V_p}{S_p} \quad (\text{A.10})$$

Selon la technologie utilisée, le coefficient de transfert de matière externe k_{DA} est estimé avec une corrélation appropriée.

Si la fraction de résistance externe f_e est proche de 1 alors la diffusion externe est limitante et la vitesse de réaction effective s'exprime de la manière suivante :

$$\overline{r_p} = k_{DA} \frac{C_{Aex}}{|v_A| L_p} \quad (A.11)$$

Dans ce cas, la vitesse de réaction est du premier ordre quel que soit le mécanisme de la réaction catalytique et elle est fonction de la longueur caractéristique du catalyseur L_p . Ainsi, en la faisant varier expérimentalement, il est possible de savoir s'il y a ou non limitation diffusionnelle externe. Enfin, le facteur d'efficacité externe η_{ex} tend vers 0.

Si la fraction de résistance externe est très inférieure à 1 alors il n'y a pas de limitation diffusionnelle externe. La vitesse de réaction effective est donc égale à la vitesse intrinsèque et facteur d'efficacité externe η_{ex} vaut 1.

S'il y a plusieurs réactifs, le calcul doit être fait pour chaque cas.

Dans la littérature, il existe des critères similaires c'est à dire avec le même facteur de résistance externe mais avec des bornes différentes pour délimiter s'il y a ou non résistance au transfert de masse. Par exemple, Görke *et al.* (2002) utilisent le critère de Mears pour un système de canaux recouverts de catalyseur et avec une réaction d'ordre 1 par rapport à leur réactif limitant :

$$f_e = \frac{\overline{r_p} \left(\frac{d_h}{2} \right)}{k_D C_{ex}} < 0,15 \quad (A.12)$$

avec : d_h le diamètre hydraulique des canaux

Le coefficient de transfert de masse externe (k_D en $m.s^{-1}$), pour leur gaz, est calculé avec la relation suivante :

$$k_D = 1,66 Re^{0,49} Sc^{0,33} \frac{2D}{d_h} \quad (A.13)$$

De plus, seule la limitation au transfert de masse externe a été étudiée car d'après eux, dans le cas des canaux enduits de catalyseur, il n'y a pas de couche de catalyseur poreux mesurable donc l'influence de la diffusion dans les pores n'est pas prise en compte. Mais dans des travaux plus récents, il a été montré que cette hypothèse n'est pas valable et que la résistance au transfert de masse interne est sensible à l'épaisseur de la couche d'enduit catalytique (Hayes *et al.*, 2004).

2.2. Résistance externe au transfert de chaleur

Pour l'étude de la résistance au transfert de matière externe, la température du catalyseur est considérée uniforme et égale à la température au sein du fluide T_{ex} . Ce paragraphe permet d'évaluer les effets des écarts de température au niveau de la couche limite. En effet si le milieu n'est pas isotherme, la température a un effet sur la constante de vitesse et donc sur le facteur de résistance externe f_e . Toutefois si la fraction de résistance externe est voisine de 1, la vitesse de la réaction effective n'est plus une fonction de la constante de vitesse intrinsèque et ne dépend donc pas de la température.

Présentation des hypothèses pour la simplification du bilan thermique :

- La puissance thermique échangée avec le milieu extérieur et la chaleur due à la réaction chimique s'écrivent de la manière suivante :

$$P = \alpha(T_{ex} - T_{su})S_p \quad (A.14)$$

$$\sum_i r_i \Delta H_{ri} = \bar{r}_p \Delta H_r V_p \quad (A.15)$$

- Dans la couche limite, il n'y a ni convection, ni conduction donc le flux est nul ($\vec{\nabla} \cdot \vec{q} = 0$)
- A pression constante, la masse volumique et la capacité calorifique sont constantes et il n'y a pas d'accumulation de chaleur dans la couche limite ($\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = 0$).

Bilan thermique sur le catalyseur (en W) :

$$\underbrace{\bar{r}_p V_p \Delta H_r}_{\text{Flux de chaleur due à la réaction}} = \underbrace{\alpha(T_{ex} - T_{su})S_p}_{\text{Flux de chaleur à travers la couche limite}} \quad (A.16)$$

En utilisant le bilan de matière, on a :

$$\bar{r}_p V_p \Delta H_r = \alpha(T_{ex} - T_{su})S_p = k_{DA}(C_{Aex} - C_{Asu})S_p \Delta H_r \quad (A.17)$$

L'écart de température externe s'exprime donc de la manière suivante :

$$\frac{T_{su} - T_{ex}}{T_{ex}} = \frac{k_{DA} C_{Aex} (-\Delta H_r)}{\alpha T_{ex}} f_e = \alpha_e f_e \quad (A.18)$$

avec α_e l'écart de température maximal :

$$\alpha_e = \frac{k_{DA} C_{Aex} (-\Delta H_r)}{\alpha T_{ex}} \quad (A.19)$$

Si la différence de température entre l'extérieur de la couche limite et la surface du catalyseur ($T_{su} - T_{ex}$) est inférieure à quelques kelvins, il n'y a pas de résistance externe au transfert de chaleur et ces deux températures sont égales.

Par contre, si cette différence est supérieure à quelques kelvins, il est alors nécessaire d'évaluer le rapport des constantes de vitesse afin de déterminer s'il y a ou non résistance externe au transfert de chaleur :

$$\exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{ex}} - \frac{1}{T_{su}}\right)\right] = \exp\left[-\frac{E}{RT_{ex}} \frac{\alpha_e f_e}{1 + \alpha_e f_e}\right] \quad (\text{A.20})$$

Si l'argument de l'exponentielle est inférieur à 0,1 en valeur absolue, alors l'exponentielle est au plus de 1,105, soit une variation de la constante de vitesse d'environ 10%. Comme il est rare d'avoir une incertitude de moins de 10% sur une constante de vitesse, les conditions suivantes permettent de supposer qu'il n'y a pas de résistance au transfert de chaleur et donc que les deux températures sont égales :

$$\frac{E}{RT_{ex}} \left| \frac{\alpha_e f_e}{1 + \alpha_e f_e} \right| \leq 0,1 \text{ ou } \frac{E}{RT_{ex}} \left| \frac{\alpha_e}{1 + \alpha_e} \right| \leq 0,1, \text{ si } f_e \text{ n'est pas connu} \quad (\text{A.21})$$

Si ces relations ne sont pas vérifiées alors il y a résistance externe au transfert de chaleur.

Comme précédemment, dans la littérature, on peut trouver des critères similaires. Par exemple, Görke *et al.* (2002) utilisent le critère de Anderson pour leur système de canaux :

$$\frac{|\Delta H_r| r_p \left(\frac{d_h}{2}\right)}{\alpha T_{ex}} \left(\frac{E_a}{RT_{ex}}\right) < 1 \quad (\text{A.22})$$

De plus, pour calculer le coefficient de transfert de chaleur, ils utilisent la relation suivante :

$$Nu = \left\{ 3,66^3 + 0,7^3 + \left[1,65 \left(\frac{\text{Re Pr } d_h}{2} \right)^{1/3} - 0,7 \right]^3 + \left[\left(\frac{2}{1 + 22 \text{Pr}} \right)^{1/6} \sqrt{\frac{\text{Re Pr } d_h}{L}} \right]^3 \right\}^{1/3} \quad (\text{A.23})$$

avec : L la longueur du canal (en m).

Enfin, la résistance au transfert thermique dans la couche limite devient limitante avant la résistance au transfert thermique interne tant que $Bi_T = \frac{\alpha d_p}{\lambda_p} \leq 10$ avec le Biot thermique qui représente le ratio de la résistance thermique du catalyseur sur celle dans la couche limite.

Pour le calcul du facteur de résistance externe et de l'écart de température externe maximal, il faut donc connaître :

- les propriétés géométriques du catalyseur : les données ne sont pas toujours mesurables au laboratoire et des estimations sont utilisées ;
- la vitesse de réaction effective : des mesures expérimentales doivent donc être préalablement effectuées ;
- les propriétés thermo-hydrodynamiques du réacteur : elles peuvent être évaluées avec les relations du paragraphe 2 de ce chapitre.

Lorsque le transfert externe de matière est limitant, la vitesse de réaction est du premier ordre quel que soit le mécanisme de la réaction catalytique et elle est fonction de la longueur caractéristique du catalyseur. Ainsi, en faisant varier celle-ci expérimentalement, il est possible de savoir s'il y a ou non limitation diffusionnelle externe.

3. Critères pour déterminer l'étape limitante en transfert interne

La même démarche que l'étude du transfert externe est utilisée en écrivant les bilans massique et thermique sur le volume de contrôle comprenant le pore du catalyseur. Dans ce cas, seules les limitations qui peuvent être dues à la diffusion des molécules dans les pores du catalyseur sont considérées.

3.1. Compétition entre réaction et transfert interne en isotherme

Il s'agit donc de comparer la réaction, qui se déroule dans le catalyseur, et la résistance diffusionnelle interne dans les pores du catalyseur.

Présentation des hypothèses pour la simplification du bilan matière :

- Le débit de production chimique de l'élément A s'écrit de la manière suivante :

$$R_A = V_A r_p \quad (\text{A.24})$$

Dans ce cas, la vitesse de réaction intrinsèque r_p est rapportée au volume du grain de catalyseur et s'exprime en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ de catalyseur.

- Dans les pores du catalyseur, il n'y a pas de convection, seule la diffusion moléculaire apparaît dans l'expression du flux :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = -\vec{\nabla} \cdot (D_e \vec{\nabla} C_A) \quad (\text{A.25})$$

- Il n'y a pas d'accumulation, donc $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$.

Bilan matière sur le catalyseur (en mol.s⁻¹) :

$$\underbrace{v_A r_p}_{\text{Débit transformé par la réaction}} = - \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (D_e \vec{\nabla} C_A)}_{\text{Débit transféré par diffusion dans les pores}} \quad (\text{A.26})$$

Avec les conditions limites suivantes :

- au cœur du catalyseur, il n'y a pas de gradient de concentration : $\vec{\nabla} C_A = 0$;
- en surface, $C_A = C_{Asu}$.

Pour résoudre le problème, il est nécessaire de considérer un cas concret.

Si on suppose que le catalyseur est un grain en forme de feuillet plan d'épaisseur $2L_p$, que la réaction est de la forme $A \longrightarrow \text{Produits}$ et que la diffusion effective ne dépend pas de la concentration, on obtient :

- Pour le bilan matière :

$$D_e \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = r_A \quad (\text{A.27})$$

- Pour les conditions limites :
 En surface $C_A = C_{Asu}$
 Au cœur du catalyseur ($z = L_p$) $\frac{\partial C_A}{\partial z} = 0$

La vitesse de réaction est supposée d'ordre n par rapport au réactif A :

$$r_A = k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_A^n \quad (\text{A.28})$$

Afin de simplifier l'écriture de l'équation, on effectue un changement de variable en posant

$$C = \frac{C_A}{C_{Asu}}, \quad \theta = \frac{T}{T_{su}} \quad \text{et} \quad x = \frac{z}{L_p} :$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \phi_{su}^2 \exp\left(-\frac{E}{RT_{su}} \frac{1-\theta}{\theta}\right) C^n \quad (\text{A.29})$$

Ainsi, l'écriture du bilan massique permet de déduire le module de Thiele qui sert à déterminer s'il y a ou non résistance au transfert interne :

$$\phi_{su}^2 = \frac{r_{Asu} L_p^2}{D_e C_{Asu}} \quad (\text{A.30})$$

Si le module de Thiele est très inférieur à 1, il n'y a pas de résistance au transfert interne. Il s'agit du régime chimique interne avec le facteur d'efficacité interne η_{su} valant à 1, la vitesse de réaction effective est alors égale à la vitesse de réaction intrinsèque ($\bar{r}_p = r_p(C_{su})$).

Si le module de Thiele est très supérieur à 1, il y a résistance au transfert interne et le facteur d'efficacité interne est défini par :

$$\eta_{su} = \frac{1}{\phi_{su}} \sqrt{\frac{2}{n+1}} \leq 1 \quad (\text{A.31})$$

Dans ce régime, le catalyseur n'est que partiellement utilisé en raison du freinage diffusionnel. On peut interpréter le facteur d'efficacité interne η_{su} comme une mesure de la fraction du volume de grain de catalyseur qui fonctionnerait à la vitesse intrinsèque en condition de surface (fonctionnement isotherme) :

$$\overline{r_p} = \left(\frac{2}{n+1} \frac{k D_e}{L_p^2} \right)^{1/2} C_{su}^{\frac{n+1}{2}} = k_{app} C_{su}^{\eta_{app}} \quad (\text{A.32})$$

L'ordre apparent de la réaction est alors $\frac{n+1}{2}$ et l'énergie d'activation apparente est

$$E_{app} = \frac{E}{2} + \left(\frac{E_D}{2} \right) \text{ avec } E_D \text{ l'éventuelle énergie d'activation de diffusion.}$$

L'inconvénient du module de Thiele est l'utilisation de la vitesse intrinsèque qui n'est pas toujours connue. Si ce paramètre n'est pas connu, le module de Weisz est utilisé :

$$\phi'_{su} = \eta_{su} \phi_{su}^2 = \frac{\overline{r_p} L_p^2}{D_e C_{Asu}} \quad (\text{A.33})$$

Si le module de Weisz est très inférieur à 1, il s'agit du régime chimique et le facteur d'efficacité externe η_{su} vaut 1.

Si le module de Weisz est très supérieur à 1, il s'agit du régime diffusionnel interne et le facteur d'efficacité externe η_{su} s'exprime de la manière suivante :

$$\eta_{su} \propto \frac{1}{\phi'_{su}} \quad (\text{A.34})$$

Lorsque plusieurs réactifs sont soumis au freinage diffusionnel, les calculs sont répétés pour chacun d'eux en remplaçant $\overline{r_p}$ par $|\nu_j| \overline{r_p}$. Si au moins un des modules de Weisz est grand devant 1, la réaction est limitée par diffusion interne. Dans ce cas, si un unique module de Weisz est nettement supérieur à 1, alors son inverse estime le facteur d'efficacité interne η_{su} . Par contre, si c'est la cas pour plusieurs modules de Weisz, il n'est pas possible d'estimer le facteur d'efficacité interne η_{su} .

La forme du catalyseur intervient dans la zone intermédiaire lorsque le module de Thiele est voisin de 1.

Pour des réactions en phase gazeuse, le facteur d'efficacité dépend du mécanisme de transport. Ceci est pris en compte dans le terme de diffusivité effective D_e qui est calculé de la manière suivante :

Soit l le libre parcours moyen :

$$l = \frac{RT}{\pi\sqrt{2} p N_A \sigma^2} \quad (\text{A.35})$$

Si le libre parcours moyen l est très inférieur au diamètre des pores δ , alors la diffusion dans les pores se fait normalement et la diffusivité effective D_e est la diffusion moléculaire ordinaire. Pour un mélange binaire AB, la théorie cinétique des gaz donne :

$$D_e = D_{AB} = \frac{3RT}{8N_A p \sigma_{AB}^2} \left[\frac{RT}{2\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{A.36})$$

avec σ_{AB} le diamètre moyen de collision.

Si le libre parcours moyen l est très supérieur au diamètre des pores δ , alors les collisions dans les pores n'ont lieu qu'avec les parois et la diffusivité effective D_e est la diffusivité de Knudsen D_K :

$$D_K = \frac{1}{3} \delta \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{A.37})$$

Si le libre parcours moyen l et le diamètre des pores δ sont équivalents, alors la diffusivité effective D_e est calculée comme suit :

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_{AB}} \quad (\text{A.38})$$

3.2. Résistance interne au transfert de chaleur

Les résultats précédents considèrent la température du catalyseur connue et uniforme dans la particule. Or, la température a une influence sur le module de Thiele : une augmentation de la température augmente la constante de vitesse et donc le module de Thiele, c'est-à-dire qu'elle favorise la limitation diffusionnelle interne. Mais il est très difficile de rendre compte de la résistance interne au transfert de chaleur.

Présentation des hypothèses pour la simplification du bilan thermique :

- Il n'y a pas de puissance échangée avec le milieu extérieur donc $P = 0$ et la chaleur due à la réaction chimique s'écrit :

$$\sum_i r_i \Delta H_{ri} = r_p \Delta H_r \quad (\text{A.39})$$

- Dans le pore du catalyseur, il n'y a pas de convection, le transfert de chaleur est uniquement dû à la conduction :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{q} = -\vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) \quad (\text{A.40})$$

- A pression constante, la masse volumique et la capacité calorifique sont constantes et il n'y a pas d'accumulation de chaleur dans la couche limite ($\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} = 0$).

Bilan thermique sur le catalyseur (en W) :

$$\underbrace{r_p \Delta H_r}_{\text{Chaleur due à la réaction}} = \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T)}_{\text{Chaleur transférée par conduction}} \quad (\text{A.41})$$

On emploie à nouveau le cas concret utilisé pour le bilan matière.

En utilisant le bilan matière et en supposant que la conductivité thermique du catalyseur est constante, le bilan d'énergie devient :

$$r_A \Delta H_r = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (\text{A.42})$$

Avec les conditions limites suivantes :

- au cœur du catalyseur ($z = L_p$), il n'y a ni gradient de concentration, ni gradient de température : $\frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$;
- en surface, $C_A = C_{Asu}$ et $T = T_{su}$.

En utilisant le bilan matière, on a :

$$D_e \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \Delta H_r = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (\text{A.43})$$

En tenant compte des conditions limites et en supposant que l'enthalpie de réaction ΔH_r est constant, on obtient l'écart de température entre la surface du catalyseur et son cœur :

$$\frac{D_e (-\Delta H_r)}{\lambda} (C_{Asu} - C_{Ac}) = T_c - T_{su} \quad (\text{A.44})$$

La concentration du réactif A au cœur du catalyseur (C_{Ac}) étant inconnue, elle est estimée par excès en supposant une forte limitation diffusionnelle au transfert de matière et donc égale à la concentration à l'équilibre C_{Aeq} . L'estimation de l'écart de température interne maximale β_c est ainsi définie par l'expression suivante :

$$\left(\frac{T_c - T_{su}}{T_{su}} \right)_{\max} = \frac{D_e (-\Delta H_r)}{\lambda} \frac{C_{Asu} - C_{Aeq}}{T_{su}} = \beta_c \quad (\text{A.45})$$

Si la différence de température entre le coeur et la surface du catalyseur ($T_c - T_{su}$) est inférieure à quelques kelvins, alors il n'y a pas de résistance interne au transfert de chaleur et ces deux températures sont égales.

Par contre, si cette différence est supérieure à quelques Kelvins, il est alors nécessaire d'évaluer le rapport des constantes de vitesse afin de déterminer s'il y a ou non résistance interne au transfert de chaleur, en admettant que cette estimation par excès est proche de la réalité :

$$\exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{su}} - \frac{1}{T_c}\right)\right] = \exp\left[-\frac{E}{RT_{su}} \frac{\beta_c}{1 + \beta_c}\right] \quad (\text{A.46})$$

Si l'argument de l'exponentielle est inférieur à 0,1 en valeur absolue, l'exponentielle est au plus de 1,105, soit une variation de la constante de vitesse d'environ 10%. Comme il est rare d'avoir une incertitude de moins de 10% sur une constante de vitesse, la condition suivante permet de supposer qu'il n'y a pas de résistance au transfert de chaleur et donc que les deux températures sont égales :

$$\frac{E}{RT_{su}} \left| \frac{\beta_c}{1 + \beta_c} \right| \leq 0,1 \quad (\text{A.47})$$

Si cette relation n'est pas vérifiée, il y a résistance interne au transfert de chaleur.

Dans la littérature, on peut trouver des critères similaires. Par exemple, le critère d'Anderson :

$$\frac{|\Delta H_r| r \left(\frac{d_p}{2}\right)^2}{\lambda T_{su}} < 0,75 \left(\frac{RT_{su}}{E}\right) \quad (\text{A.48})$$

Le facteur 0,75 est souvent arrondi à 1. Si ce critère est respecté, il n'y a pas de résistance interne au transfert de chaleur.

De plus, il est valable qu'il y ait ou non une limitation diffusionnelle interne.

Pour le calcul de la résistance au transfert interne et de l'écart de température interne maximal, il faut donc connaître :

- *les propriétés géométriques du catalyseur : les données ne sont pas toujours mesurables au laboratoire et des estimations sont utilisées ;*
- *la vitesse de réaction intrinsèque pour l'utilisation du module de Thiele et la vitesse de réaction effective pour le module de Weisz : des mesures expérimentales doivent donc être préalablement effectuées ou la réaction doit être bien documentée avec des mesures de cinétiques de réaction.*

Lorsque le transfert interne de matière est limitant, le catalyseur n'est que partiellement utilisé en raison du freinage diffusionnel. On peut interpréter le facteur d'efficacité interne comme une

mesure de la fraction du volume de grain de catalyseur qui fonctionnerait à la vitesse intrinsèque en condition de surface (fonctionnement isotherme) et l'ordre apparent de la réaction est alors $(n+1)/2$ ce qui peut être mesuré expérimentalement.

4. **Compétition réaction – diffusion dans un grain de catalyseur en fonctionnement non isotherme : limitations diffusionnelles internes et externes**

S'il y a uniquement une limitation diffusionnelle externe, seul l'écart de température entre la surface du catalyseur et le fluide ($T_{su} - T_{ex}$) est considéré. De même s'il n'y a qu'une limitation diffusionnelle interne, seul l'écart de température entre le cœur et la surface du catalyseur ($T_c - T_{su}$) est considéré.

Par contre, s'il y a limitations diffusionnelles interne et externe, on fait le rapport des écarts de températures maximaux :

$$\left[\frac{T_{su} - T_{ex}}{T_c - T_{su}} \right]_{\max} = \frac{k_D \lambda_e}{\alpha D_e} \frac{C_{ex} - C_{su}}{C_{su}} \quad (\text{A.49})$$

avec :

$$\frac{k_D \lambda_e}{\alpha D_e} = \frac{Bi_M}{Bi_T} \quad (\text{A.50})$$

$$\frac{C_{ex} - C_{su}}{C_{su}} = \frac{f_e}{1 - f_e} \quad (\text{A.51})$$

Pour exprimer le coefficient de transfert de matière externe k_D et le coefficient de transfert de chaleur α , on utilise des corrélations adaptées à notre système.

Pour les systèmes gaz – solide, on a généralement $10 < \frac{Bi_M}{Bi_T} < 10^4$. Le gradient thermique est donc

localisé dans la couche limite externe, ce qui implique $T_{su} - T_{ex} \gg T_c - T_{su}$.

Pour des systèmes en phase gazeuse, la part la plus importante dans la résistance au transfert de chaleur se situe dans la couche limite plutôt que dans le catalyseur à cause de la conductivité thermique effective du solide qui est plus importante que la conductivité du gaz. Dans le cas de réactions très exothermiques, le gradient de température entre la particule et la phase gazeuse peut devenir très important.

ANNEXE B :Enjeux technico-économiques du vapo-reformage du méthanol

L'hydrogène peut être produit à partir de matières premières riches en hydrogène telles que le méthanol, le gaz naturel, l'éthanol ou l'essence. Ces matières premières sont aujourd'hui abondantes, notamment le méthane (et donc aussi le méthanol, ce dernier pouvant être produit à partir du méthane – gaz naturel ou provenant de la biomasse). Ces différents composés peuvent servir à la production d'hydrogène destinée aux piles à combustibles et plusieurs réactions sont envisageables :

- le vapo-reformage est une réaction endothermique qui se fait avec l'eau pour produire du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène ;
- l'oxydation partielle est une réaction exothermique qui se fait avec l'oxygène pour produire du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

Dans le tableau suivant sont présentées pour chaque procédé les caractéristiques principales de la production d'hydrogène pour quelques réactifs riches en hydrogène.

Carburant	Fraction molaire d'hydrogène (fraction sèche en % mol)	Fraction molaire de CO dans les produits (en % mol)	Température de la réaction (°C)
Vapo-reformage			
Méthane	78	11,2	700 – 800
Méthanol	71,9	0,8	200 - 300
Ethanol	71,5	10 - 14	500 – 700
Essence, diesel, fioul	73,3	20	700 – 900
Oxydation partielle			
Méthane	46,3	20	1200 - 1300
Essence, diesel, fioul	34	25	900 - 1600

Tableau B.1 : Caractéristiques principales de la production d'hydrogène par vapo-reformage et oxydation partielle pour quelques réactifs riches en hydrogène (Brown, 2001 et Reuse, 2003)

Pour le fonctionnement de la pile à combustible, la fraction molaire d'hydrogène est un paramètre important car si elle est trop faible, l'efficacité de la pile va s'en ressentir. La réaction d'oxydation partielle n'est donc pas indiquée pour ce type d'application.

Le monoxyde de carbone est un poison pour le catalyseur de la pile à combustible, il est donc important que la fraction molaire en monoxyde de carbone soit faible comme dans le cas du vapo-reformage du méthanol. Pour les autres réactions, il est nécessaire d'ajouter une étape de purification du gaz avec la réaction de gaz à l'eau (ou water gas shift) qui transforme le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. Cette réaction a lieu à 200°C, il est donc nécessaire d'avoir un second réacteur pour réaliser cette purification.

Le tableau précédent permet aussi de mettre en avant le fait que la réaction de vapo-reformage du méthanol est la seule réaction qui ait lieu à température modérée (en dessous de 420°C). Les

températures de réaction plus élevées tendent à faire plus de pertes énergétiques et requièrent des matériaux plus coûteux ainsi qu'un aspect sécurité du procédé plus important.

Tous les procédés considérés ici utilisent des catalyseurs et beaucoup de catalyseurs dans les procédés en phase vapeur sont sensibles aux impuretés. Une impureté présente dans la plupart des carburants présentés est le soufre qui est aussi un poison, il est donc nécessaire de purifier les carburants avant de passer à la phase de production d'hydrogène. La fabrication du méthanol utilise à plusieurs reprises des catalyseurs, le soufre est donc supprimé très tôt dans le procédé de production du méthanol. Le méthanol ne contient donc pas de soufre.

Pour le fonctionnement d'un véhicule avec une pile à combustible, trois solutions sont envisageables pour le choix du carburant :

- utilisation directe de l'hydrogène ;
- utilisation du méthanol ;
- utilisation de gazole (le procédé utilisé pour ce cas est applicable à d'autres carburants tels que l'éthanol, le méthane...).

Le tableau ci-dessous compare d'un point de vue économique l'hydrogène, le méthanol et le gazole comme carburants pour un véhicule à pile à combustible.

	Hydrogène	Méthanol	Gazole		
		Meilleur cas	Cas le plus probable	Meilleur cas	Cas le plus probable
Investissement concernant les infrastructures stationnaires pour les carburants (en \$/véhicule)	230	50 dû au surplus de production de méthanol (500 si le parc des voitures à pile à combustible dépasse 1,5 millions)	-	?	-
Investissement concernant les systèmes embarqués pour les carburants (en \$/véhicule)	762	1309	2364	2388	5247
Investissement total concernant les infrastructures pour les carburants (en \$/véhicule)	992	1359 (1809)	2414 (2869)	2388	5247
Coût du carburant (en cents/km)	4,2	6,3	7,1	4,3	6,3
Coût supplémentaire du véhicule par rapport à un véhicule à combustion interne (en \$/véhicule)	1782	2330	3385	3409	6268
Réduction des gaz à effet de serre par rapport à un véhicule à combustion interne	-39%	-32%	-28%	-33%	-7%

Tableau B.2 : Comparaison économique de l'utilisation de l'hydrogène, du méthanol et du gazole comme carburant pour un véhicule à pile à combustible (Thomas et al., 2000)

L'utilisation directe de l'hydrogène offre des avantages importants mais il existe deux obstacles majeurs :

- le manque d'infrastructure pour vendre l'hydrogène en tant que carburant ;

- la mauvaise perception par la population de l'hydrogène vis à vis de la sécurité.

Pour ces raisons, le méthanol est un bon compromis car le reformage du méthanol se fait plus facilement qu'avec les autres carburants et ceci se répercute sur le coût d'investissement concernant les infrastructures embarquées dans le véhicule. De plus, cette solution permet l'utilisation du surplus de méthanol actuellement produit mais peut aussi provenir de la biomasse.

ANNEXE C : Mécanismes réactionnels du vapo-reformage du méthanol selon Peppley et al. (1999b) et Lee et al. (2004)

Cette annexe présente tout d'abord le schéma réactionnel de vapo-reformage du méthanol donné par Peppley *et al.* (1999^b) puis un modèle cinétique complet. Enfin, Lee *et al.* (2004) ont repris le même principe de mécanisme réactionnel et seules les réactions élémentaires concernant le méthanol et l'hydrogène ainsi que l'étape limitante sont présentées.

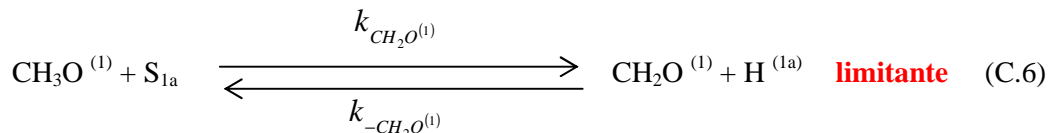
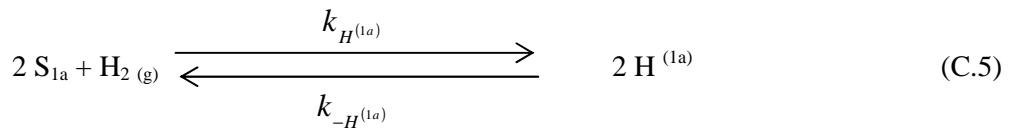
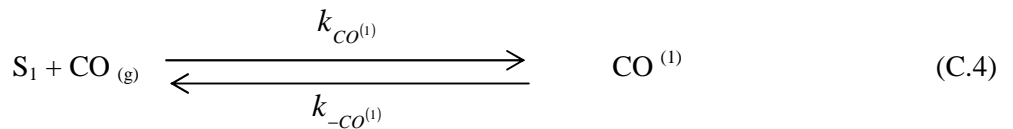
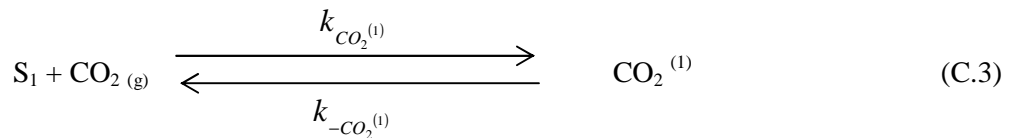
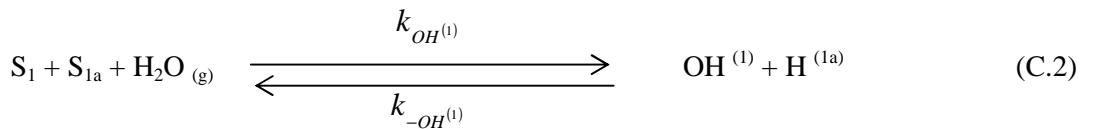
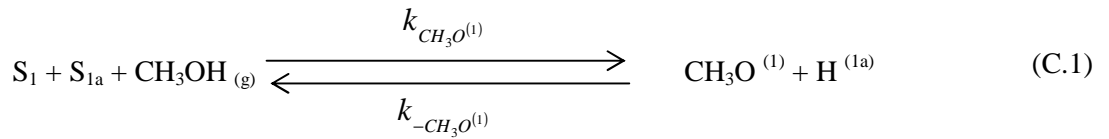
Le modèle de Peppley *et al.* (1999^b) prend en compte les réactions de vapo-reformage, décomposition du méthanol et la réaction de gaz à l'eau et permet de calculer la composition du gaz de sortie dont le taux de monoxyde de carbone produit.

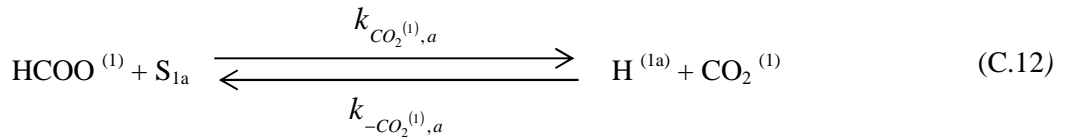
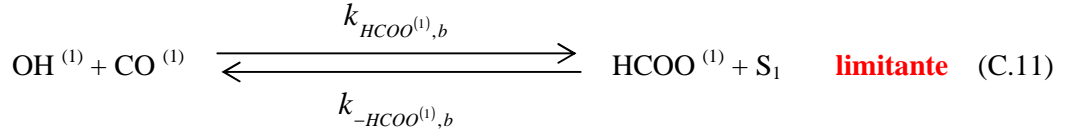
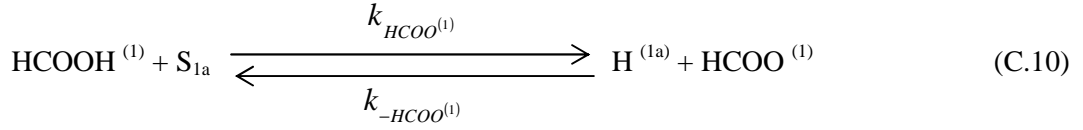
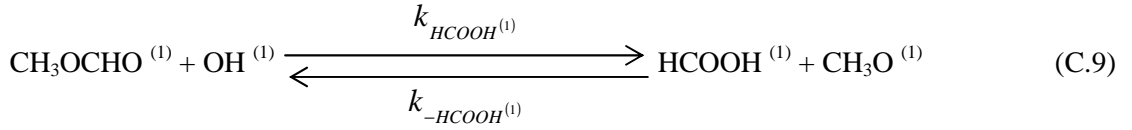
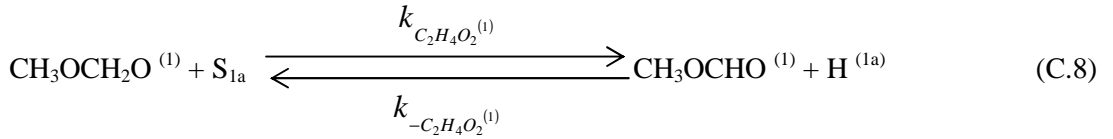
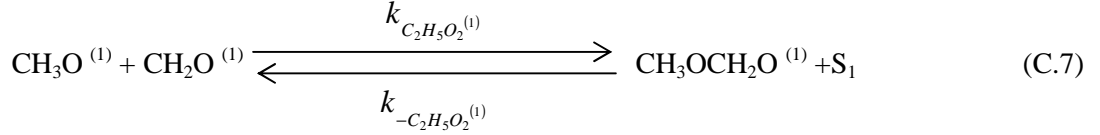
Des études d'adsorption et des méthodes d'analyse de surface ont montré que l'adsorption de l'hydrogène sur le catalyseur ne se fait pas sur les mêmes sites que l'adsorption de l'oxygène ou des éléments contenant du carbone. Donc, pour le mécanisme réactionnel, il est nécessaire de distinguer 2 types de sites.

Réactions élémentaires ayant lieu sur les sites actifs de type 1 :

Le schéma réactionnel suivant représente le mécanisme de surface pour les réactions entre l'eau et le méthanol et de gaz à l'eau lors du procédé de vapo-reformage du méthanol.

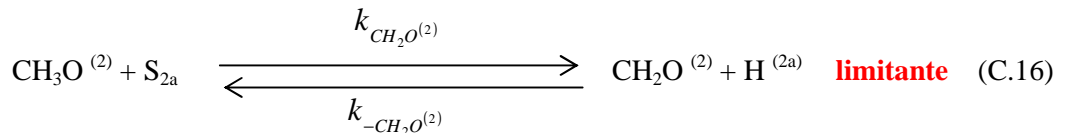
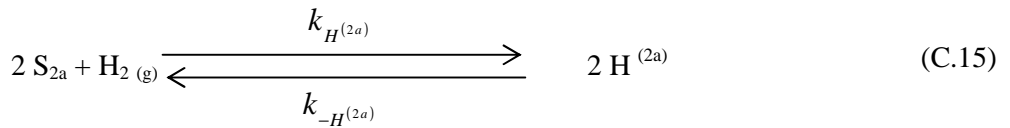
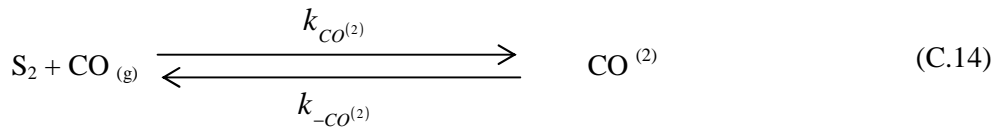
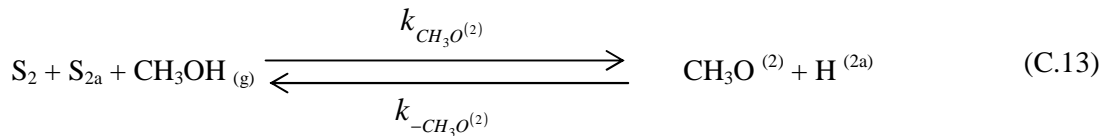
Dans ce cas, on considère des sites de type 1 (S_1) avec les sites d'absorption pour l'hydrogène $1a$ (S_{1a}).

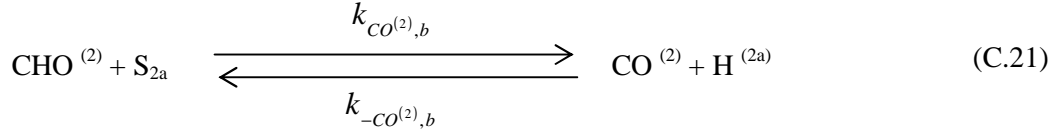
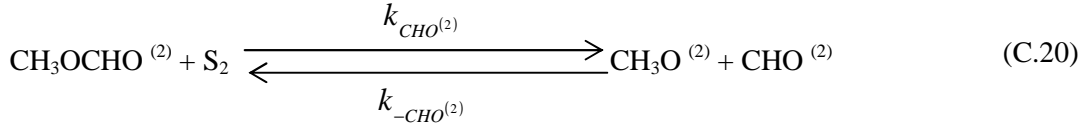
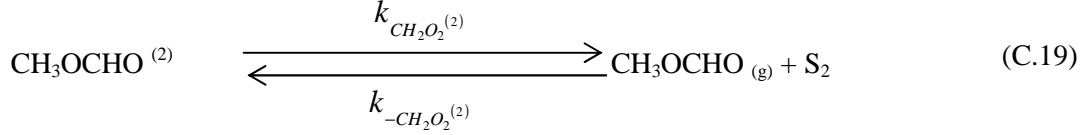
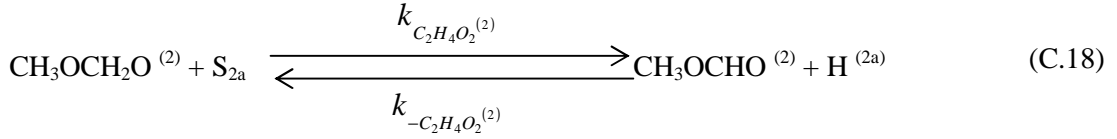
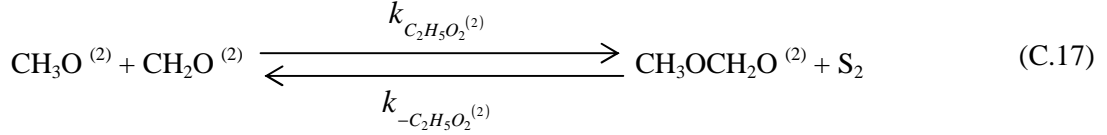




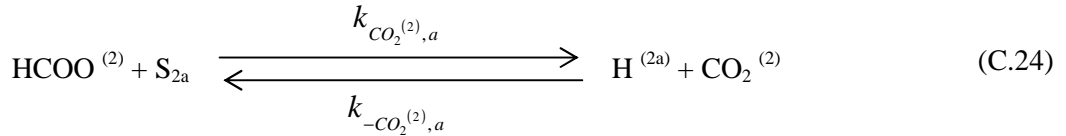
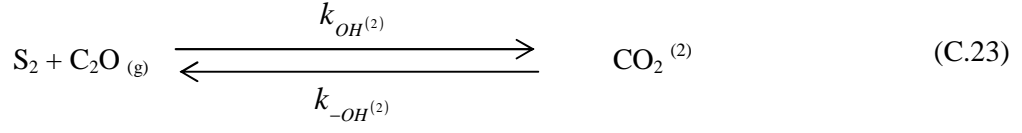
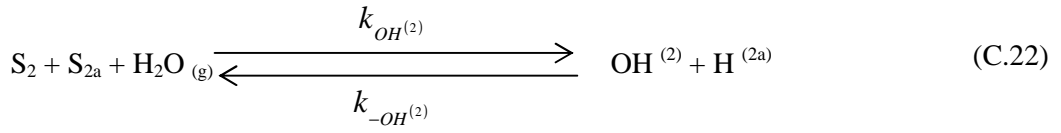
Réactions élémentaires ayant lieu sur les sites actifs de type 2 :

Le schéma réactionnel suivant représente le mécanisme de surface pour la réaction de décomposition du méthanol. La principale différence avec les sites de type 1 est que le site de type 2 ne peut pas faire la réaction entre les hydroxyles et les méthyles formates, par conséquent, à la place d'une hydroxylation comme pour le vapo-reformage, il y a une réaction de décarboxylation *via* un formyle. Dans ce cas, on considère des sites de type 2 (S_2) avec les sites d'absorption pour l'hydrogène 2a (S_{2a}).





Bien que les hydroxyles, les formates et les dioxydes de carbones ne participent pas au mécanisme réactionnel il est nécessaire de les prendre en compte dans les bilans des sites de type 2 et 2a car ils s'adsorbent sur le cuivre. Ils sont donc en compétition avec les espèces impliquées dans le mécanisme :



L'analyse cinétique des mécanismes de réactions de surface a permis la détermination des expressions des vitesses de réactions selon Langmuir-Hinshelwood pour chaque réaction impliquée dans le procédé de vapo-reformage sur catalyseur du type Cu/ZnO/Al₂O₃.

Pour chaque mécanisme les étapes déterminantes sont notées **limitante** sur les schémas réactionnels ci-dessus. Pour les réactions entre le méthanol et l'eau et de décomposition, l'étape limitante est la déshydrogénation du méthoxy adsorbé (respectivement C.6 et C.16). Pour la réaction de gaz à l'eau, il s'agit de la production de formate en surface *via* l'hydroxyle et le monoxyde de carbone adsorbés (C.11).

Une étude expérimentale de la réaction a permis d'estimer les paramètres nécessaires au modèle cinétique. Ainsi, leur modèle peut prédire la vitesse de production de l'hydrogène mais aussi la composition du gaz produit, et en particulier la vitesse de production du monoxyde de carbone, pour le procédé de vapo-reformage du méthanol avec un catalyseur de type Cu/ZnO/Al₂O₃. Le modèle cinétique est présenté à la suite avec ces paramètres dans le tableau A.1.

Modèle cinétique :

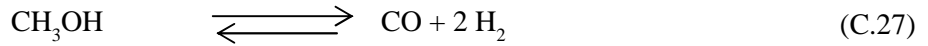
- Vapo-reformage du méthanol :



$$r_{VR} = \frac{k_{VR} K_{\text{CH}_3\text{O}}^* \left(\frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}_2}}{k_{VR} p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) C_{S_1}^T C_{S_{1a}}^T}{\left(1 + K_{\text{CH}_3\text{O}}^* \left(\frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) + K_{\text{HCOO}}^* p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{OH}}^* \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) \right) \left(1 + K_{\text{H}^{(1a)}}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \right)}$$

(C.26)

- Décomposition du méthanol :



$$r_W = \frac{k_W K_{\text{OH}}^* \left(\frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{k_W p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) C_{S_1}^{T^2}}{\left(1 + K_{\text{CH}_3\text{O}}^* \left(\frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) + K_{\text{HCOO}}^* p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{OH}}^* \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) \right)^2}$$

(C.28)

- Réaction de gaz à l'eau :



$$r_D = \frac{k_D K_{\text{CH}_3\text{O}}^* \left(\frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{k_D p_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right) C_{S_2}^T C_{S_{2a}}^T}{\left(1 + K_{\text{CH}_3\text{O}}^* \left(\frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) + K_{\text{OH}}^* \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \right) \right) \left(1 + K_{\text{H}^{(2a)}}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{1/2} \right)}$$

(C.30)

avec : C_s^T la concentration totale en sites actifs

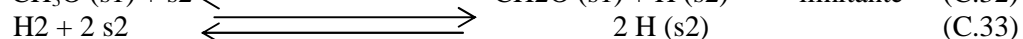
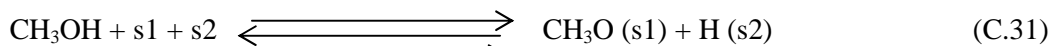
Constante de vitesse (k) ou constante d'équilibre (K)	ΔS_j (J/(mol.K)) ou k_i^∞ (m ² /(s.mol))	ΔH_j ou E (kJ/mol)
k_{VR} (m ² /(s.mol))	$7,4.10^{14}$	102,8
$K_{CH_3O^{(1)}}^* = \frac{K_{CH_3O^{(1)}}}{K_{H^{(1a)}}^{1/2}}$ (bar ^{-0.5})	-41,8	-20,0
$K_{OH^{(1)}}^* = \frac{K_{OH^{(1)}}}{K_{H^{(1a)}}^{1/2}}$ (bar ^{-0.5})	-44,5	-20,0
$K_{H^{(1a)}}^*$ (bar ^{-0.5})	-100,8	-50,0
$K_{HCOO^{(1)}}^* = \frac{K_{CO_2^{(1)}} K_{H^{(1a)}}^{1/2}}{K_{CO_2^{(1)},a}}$ (bar ^{-1.5})	179,2	100,0
k_D (m ² /(s.mol))	$3,8.10^{20}$	170,0
$K_{CH_3O^{(2)}}^* = \frac{K_{CH_3O^{(2)}}}{K_{H^{(2a)}}^{1/2}}$ (bar ^{-0.5})	30,0	-20,0
$K_{OH^{(2)}}^* = \frac{K_{OH^{(2)}}}{K_{H^{(2a)}}^{1/2}}$ (bar ^{-0.5})	30,0	-20,0
$K_{H^{(2a)}}^*$ (bar ^{-0.5})	-46,2	-50,0
$k_W^* = k_W K_{CO^{(1)}}^*$ (m ² /(s.mol))	$5,9.10^{13}$	87,6

Tableau C.1 : Paramètres du modèle cinétique déterminés expérimentalement sur un catalyseur Cu/ZnO/Al₂O₃ BASF K3-110 (Peppley et al., 2004)

Avec la constante de vitesse pour la réaction i telle que : $k_i = k_i^\infty \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$

Et la constante d'équilibre pour l'élément j telle que : $K_j = \exp\left(\frac{\Delta S_j}{R} - \frac{\Delta H_j}{RT}\right)$

Lee *et al.* (2004) ont repris le principe du schéma réactionnel de Peppley *et al.* (2004). Selon eux, il existe deux types de sites actifs sur le catalyseur (s1 et s2) : avec l'hydrogène qui s'adsorbe sur s1 et le méthoxy sur s2. De plus, l'adsorption de tous les autres composants et les réactions intermédiaires sur les autres sites est négligeable. Enfin, la réaction limitante est la déshydrogénation du méthoxy adsorbé en oxyméthylène adsorbé. Seules sont écrites les réactions élémentaires concernant le méthanol et l'hydrogène ainsi que la réaction limitante :



ANNEXE D : Conditions expérimentales pour chaque étude cinétique du vapo-reformage du méthanol

Auteur	Amphlett <i>et al.</i> (1994 et 1996)	Reuse (2003)	Choi <i>et al.</i> (2002)	Agrell <i>et al.</i> (2005)	Peppley <i>et al.</i> (1999 ^{a et b})	Jiang <i>et al.</i> (1993 ^{a et b})	Geissler <i>et al.</i> (2001)	Samms <i>et al.</i> (2002)	Lee <i>et al.</i> (2004)	Santacesaria <i>et al.</i> (1983)
Catalyseur	C18HC (United Catalysts Inc.)	G-66 MR (Süd Chemie)	Süd Chemie	G-66 MR (Süd Chemie)	BASF K3 - 110	BASF S3-85	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	BASF K3-110	Synetix 33-5	BASF
Composition				CuO : 66% ZnO : 23% Al ₂ O ₃ : 11%	CuO : 40% ZnO : 40% Al ₂ O ₃ : 20%	CuO : 31,7% ZnO : 49,5% Al ₂ O ₃ : 18,8%		CuO : 40% ZnO : 40% Al ₂ O ₃ : 20%	CuO : 64% ZnO : 24% Al ₂ O ₃ : 10%	Cu ZnO Al ₂ O ₃
Taille des particules		100 à 250 µm		0,12 à 0,25 mm		250 à 500µm	0,25 à 0,5 mm	155-170 µm	0,3-0,42 mm	0,5 cm
Température (°C)	160-220	200	110-360	175-350	160-260	127-327	230-275		160-260	160-200
Pression (atm)	1-3 (abs)			1	1-35				Atmosphérique	Atmosphérique
Rapport molaire vapeur/méthanol	0,67-1,5			1,3	Rapport des pressions partielles CH ₃ OH/H ₂ O de 0 à 1,2			1,16 et 5,15	1, 1,5 et 2	
Flux molaire de méthanol rapporté à la quantité de catalyseur mol _{CH₃OH} .s ⁻¹ .kg _{cat} ⁻¹	0,5.10 ² -1,5.10 ²									
Flux d'entrée				CH ₃ OH=1,3ml/h et H ₂ O=0,7 ml/h						
Surface spécifique (m ² /g)				70	BET = 102 Surface cuivre=9,83	BET = 83 Surface cuivre=15,5		BET = 102 Surface cuivre=9,83	BET = 66	

ANNEXE E :Autres résultats expérimentaux

Cette annexe présente les courbes expérimentales pouvant intéresser le lecteur et qui ne sont pas présentées au chapitre 4 dans un souci de synthèse.

Les résultats expérimentaux sont présentés par configuration géométrique de l'échangeur-réacteur tout comme au chapitre 4.

1. Ailettes droites (insert Ailette1)

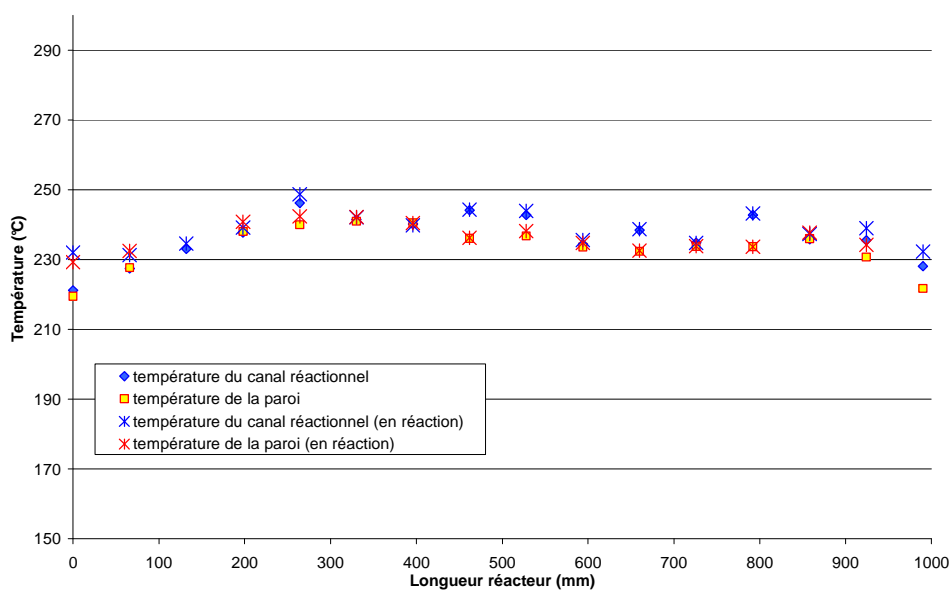


Figure E.1 : Evolution de la température de la paroi et du canal réactionnel le long du réacteur pour Ailette1 avec $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : en circulation d'azote seul et lors de la réaction avec $F_{\text{méthanol}}=1,05.10^{-3}$ mol.s⁻¹

Cette figure montre que le réacteur est isotherme. De plus, la régulation de la température le long du réacteur est efficace puisqu'il n'y a pas de différence de température entre le cas d'une circulation d'azote seul et le cas où la réaction chimique a lieu.

2. Ailettes décalées

2.1. Insert Ailette2

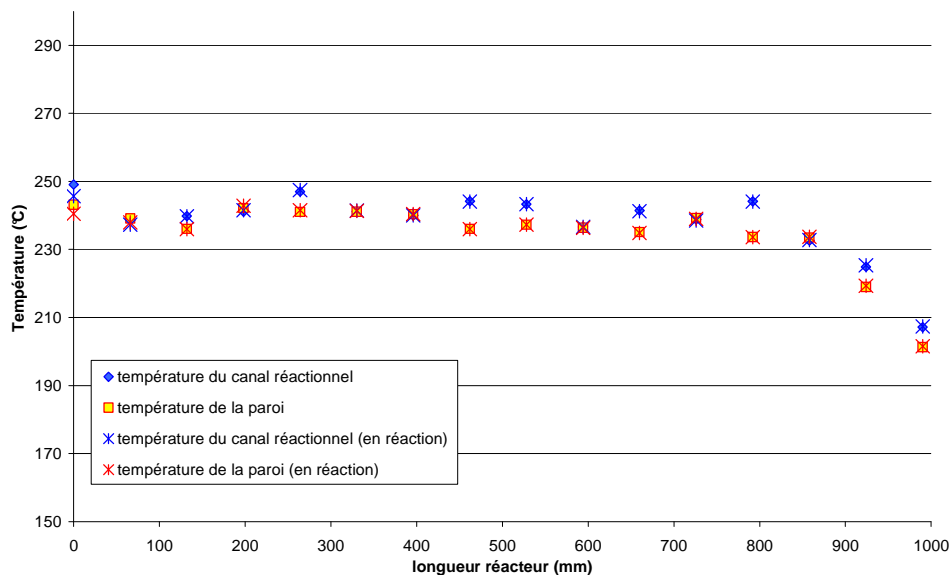


Figure E.2 : Evolution de la température de la paroi et du canal réactionnel le long du réacteur pour Ailette2 avec $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : en circulation d'azote seul et lors de la réaction avec $F_{\text{méthanol}}=1,1.10^{-3}$ mol.s⁻¹

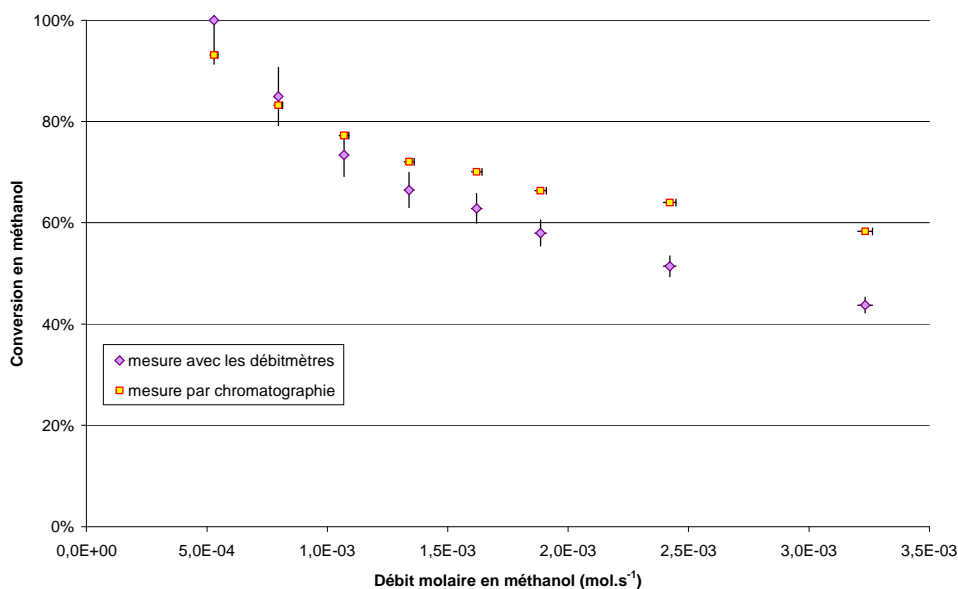


Figure E.3 : Conversion en méthanol en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour l'insert Ailette2 avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : comparaison des résultats obtenus par les mesures faites avec la chromatographie en phase gazeuse et avec les débitmètres

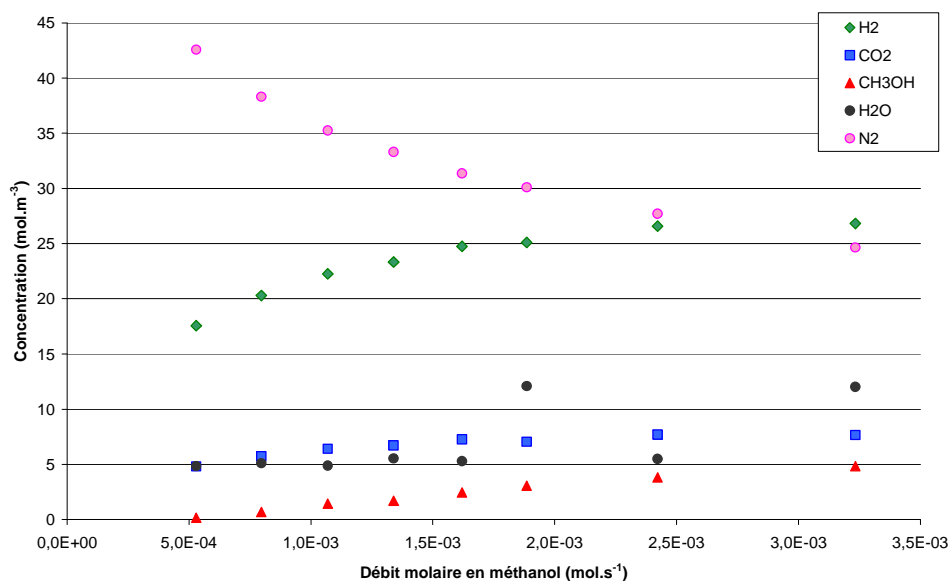


Figure 5.4 : Evolution des concentrations en eau, méthanol, azote, hydrogène, dioxyde de carbone en fonction du flux molaire en méthanol entrant pour l'insert Ailette2 avec $p_s=2$ bar rel., $T=240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$: résultats obtenus par l'analyse en chromatographie gazeuse

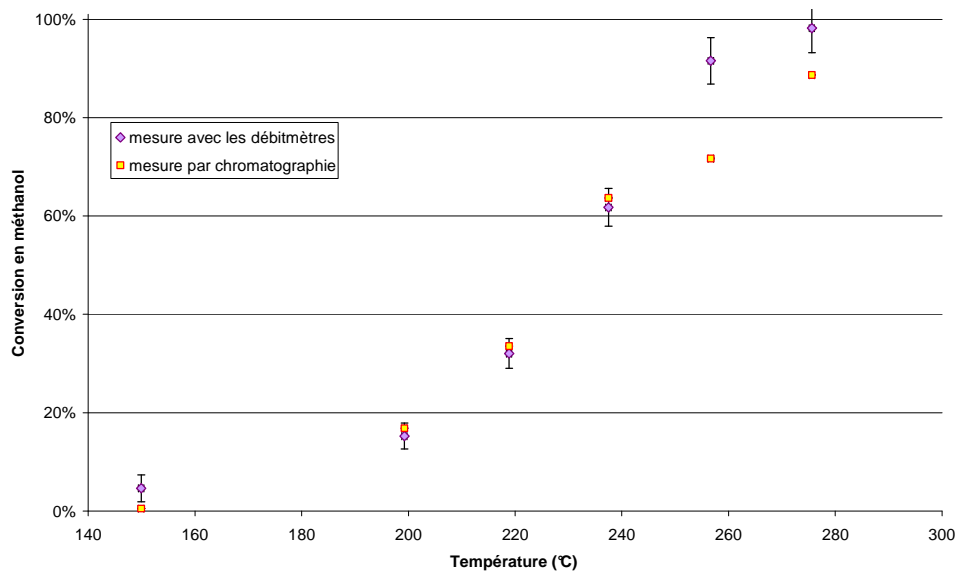


Figure E.5 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour l'insert Ailette2 avec $p_s=2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}}=1,1.10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des résultats obtenus par les mesures faites avec la chromatographie en phase gazeuse et avec les débitmètres

2.2. Insert Ailette3

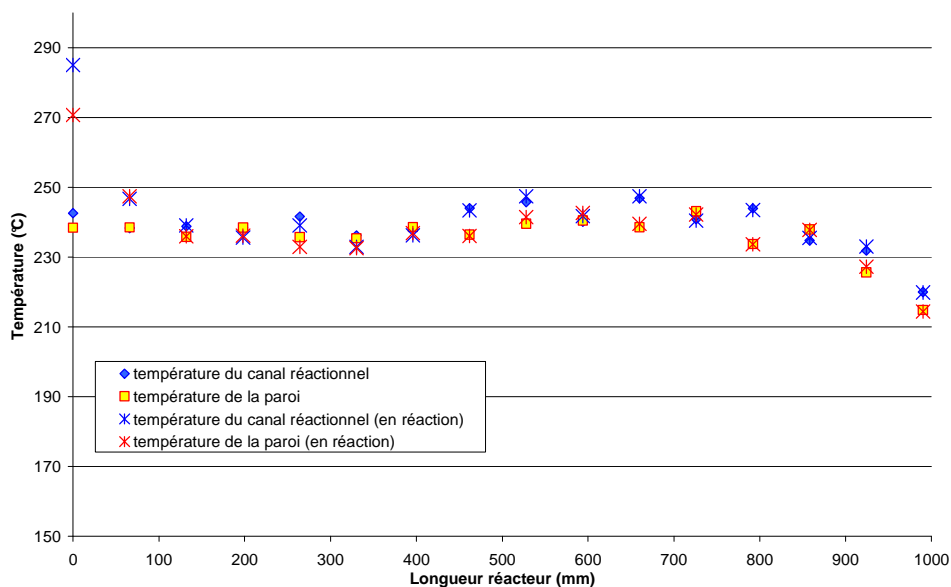


Figure E.6 : Evolution de la température de la paroi et du canal réactionnel le long du réacteur pour Ailette3 avec $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : en circulation d'azote seul et lors de la réaction avec $F_{\text{méthanol}}=1,06.10^{-3}$ mol.s⁻¹

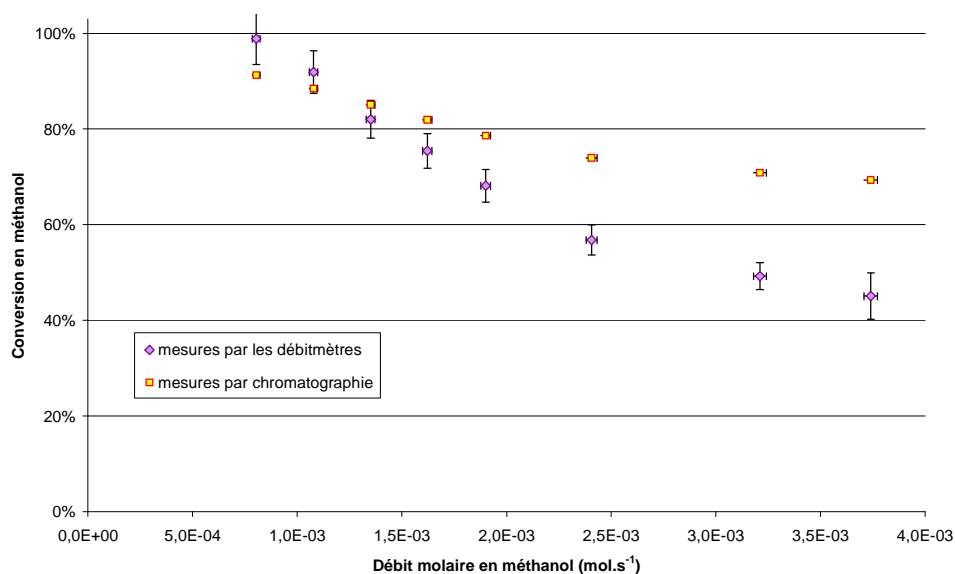


Figure E.7 : Conversion en méthanol en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour l'insert Ailette3 avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : comparaison des résultats obtenus par les mesures faites avec la chromatographie en phase gazeuse et avec les débitmètres

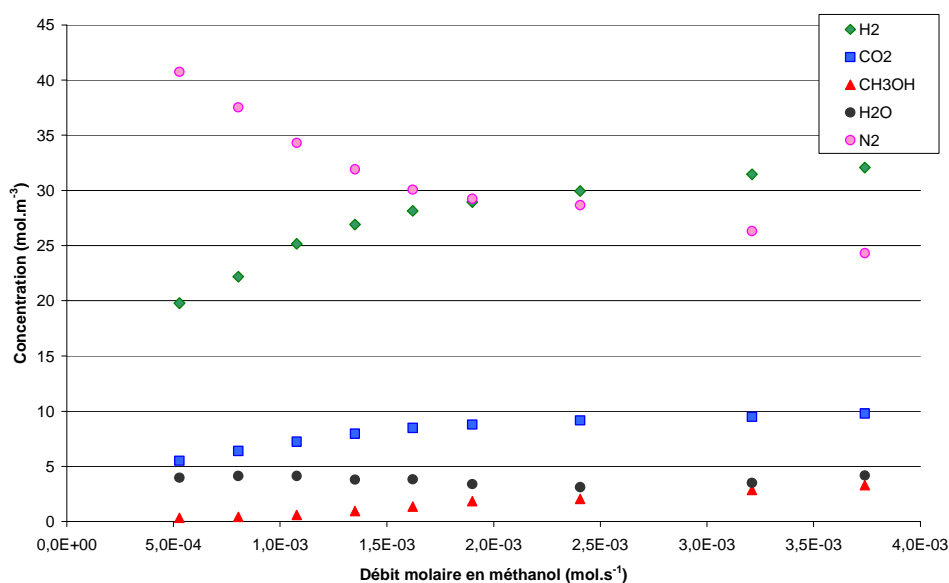


Figure E.8 : Evolution des concentrations en eau, méthanol, azote, hydrogène, dioxyde de carbone en fonction du flux molaire en méthanol entrant pour l'insert Ailette3 avec $p_s=2$ bar rel., $T=240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$: résultats obtenus par l'analyse en chromatographie gazeuse

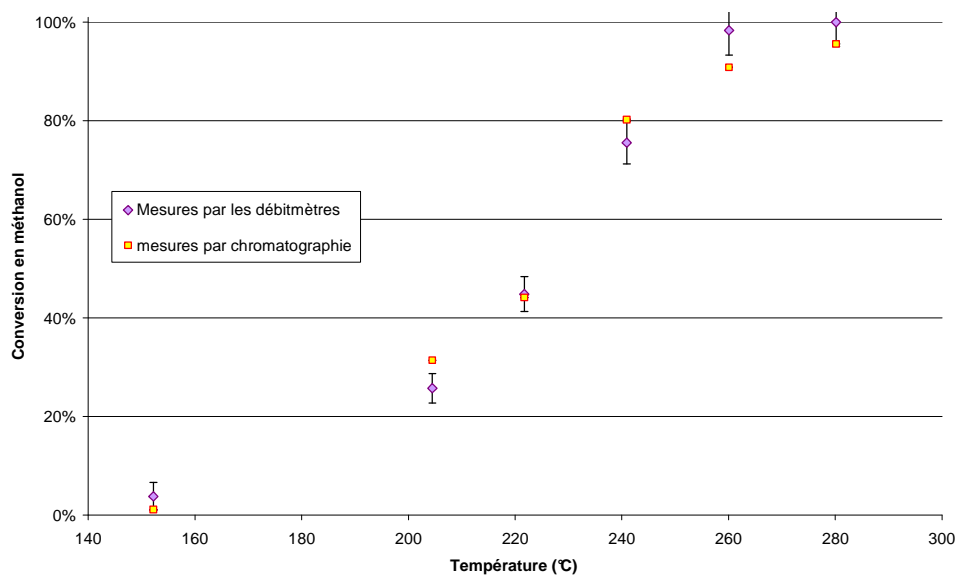


Figure E.9 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour l'insert Ailette3 avec $p_s=2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}}=1,06.10^{-3} \text{ mol.s}^{-1}$ et $Q_{N_2}=5 \text{ NL.min}^{-1}$: comparaison des résultats obtenus par les mesures faites avec la chromatographie en phase gazeuse et avec les débitmètres

3. Mousses métalliques

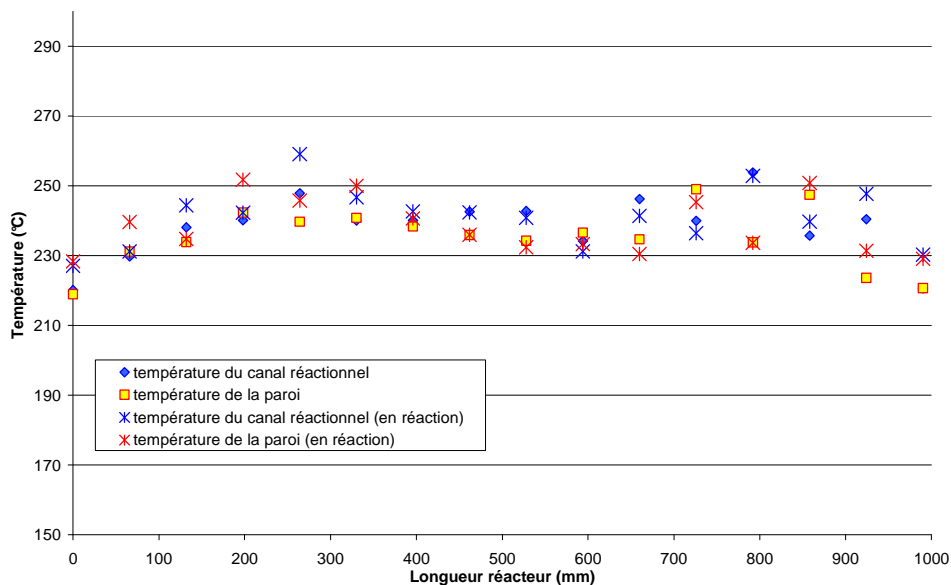


Figure E.10 : Evolution de la température de la paroi et du canal réactionnel le long du réacteur pour les mousses métalliques avec $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : en circulation d'azote seul et lors de la réaction avec $F_{\text{méthanol}}=1,09.10^{-3}$ mol.s⁻¹

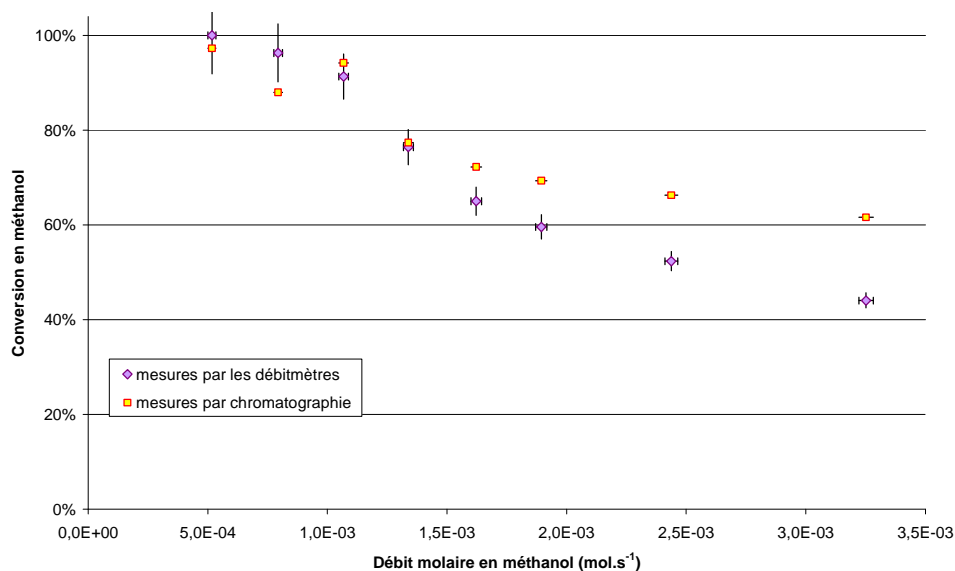


Figure E.11 : Conversion en méthanol en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour les mousses métalliques avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : comparaison des résultats obtenus par les mesures faites avec la chromatographie en phase gazeuse et avec les débitmètres

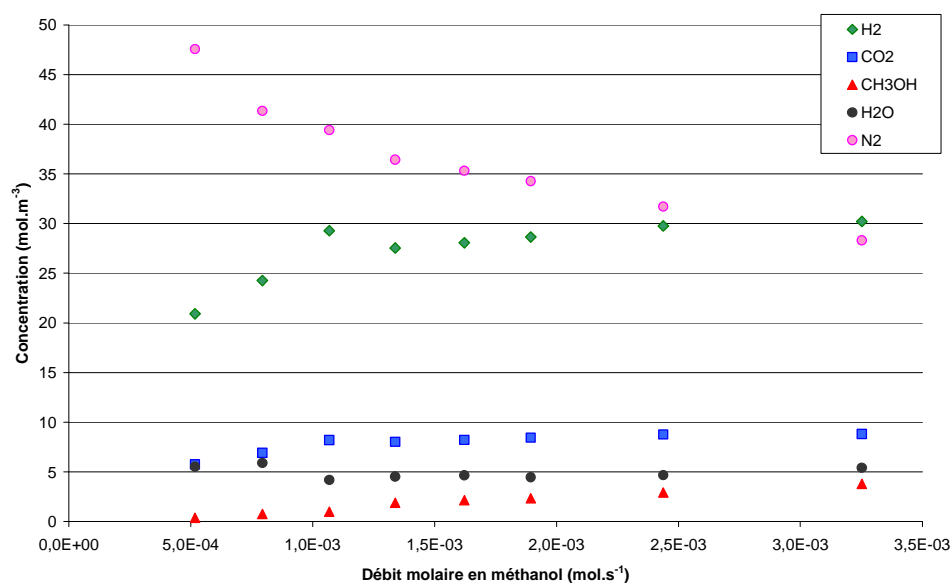


Figure E.12 : Evolution des concentrations en eau, méthanol, azote, hydrogène, dioxyde de carbone en fonction du flux molaire en méthanol entrant pour les mousses métalliques avec $p_s=2$ bar rel., $T=240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : résultats obtenus par l'analyse en chromatographie gazeuse

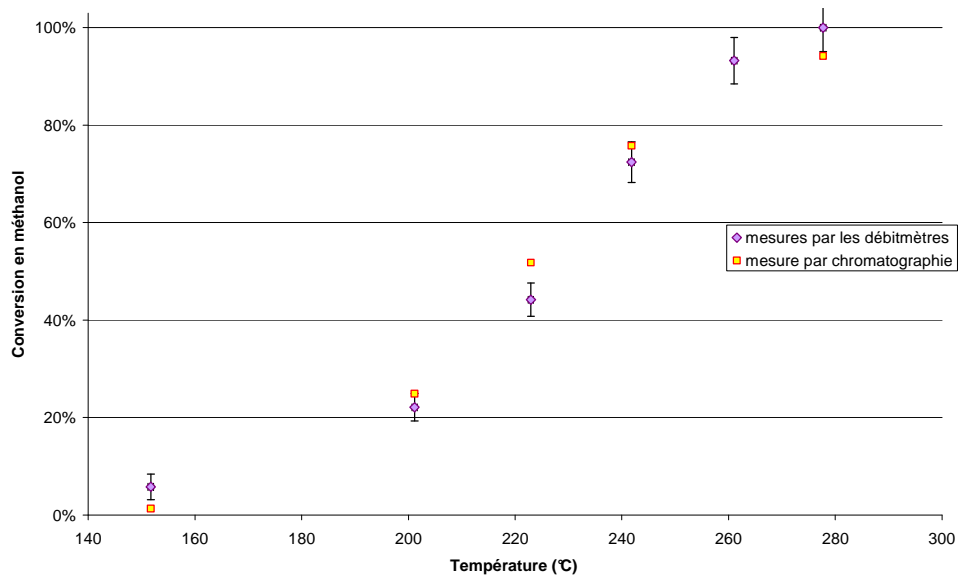


Figure E.13 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour les mousses métalliques avec $p_s= 2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}}=1,09.10^{-3}$ mol.s⁻¹ et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : comparaison des résultats obtenus par les mesures faites avec la chromatographie en phase gazeuse et avec les débitmètres

4. Lit fixe

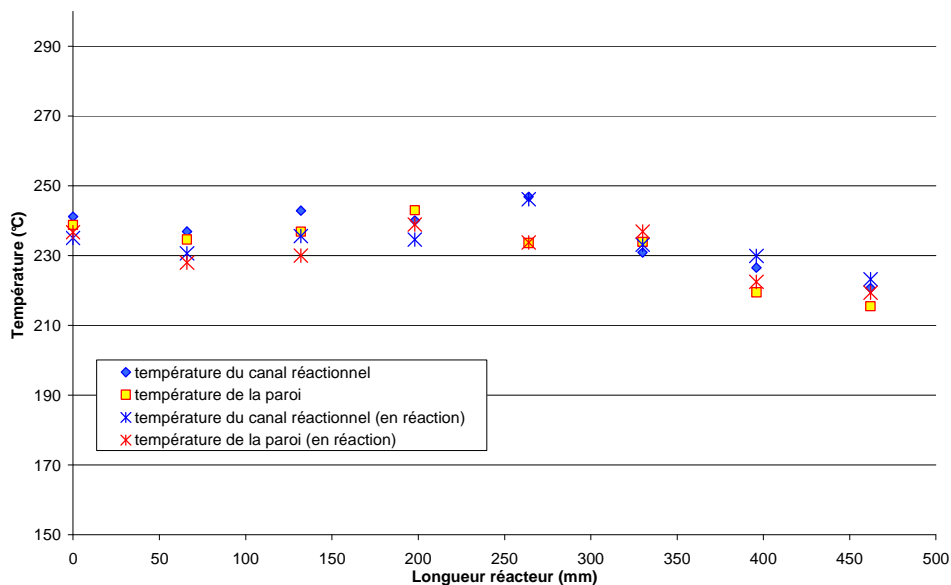


Figure E.14 : Evolution de la température de la paroi et du canal réactionnel le long du réacteur pour le lit fixe avec $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : en circulation d'azote seul et lors de la réaction avec $F_{\text{méthanol}}=1,08.10^{-3}$ mol.s⁻¹

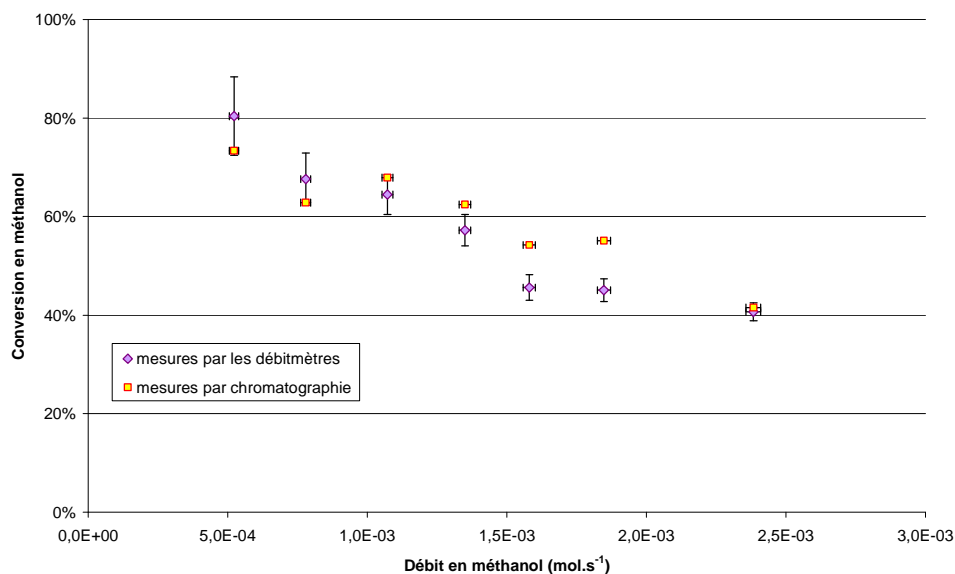


Figure E.15 : Conversion en méthanol en fonction du débit molaire de méthanol entrant pour le lit fixe avec $T=240^{\circ}\text{C}$, $p_s=2$ bar rel. et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : comparaison des résultats obtenus par les mesures faites avec la chromatographie en phase gazeuse et avec les débitmètres

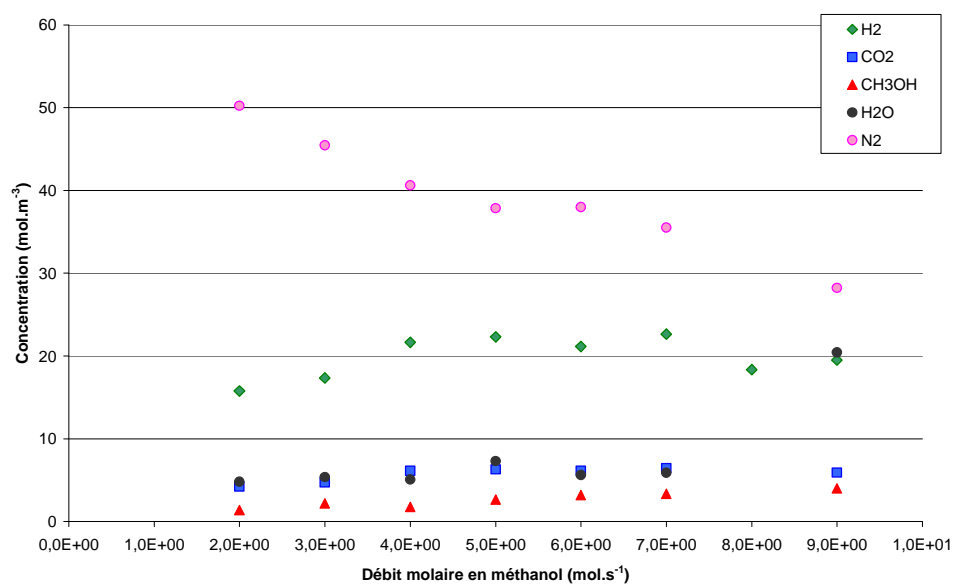


Figure E.16 : Evolution des concentrations en eau, méthanol, azote, hydrogène, dioxyde de carbone en fonction du flux molaire en méthanol entrant pour le lit fixe avec $p_s=2$ bar rel., $T=240^\circ\text{C}$ et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : résultats obtenus par l'analyse en chromatographie gazeuse

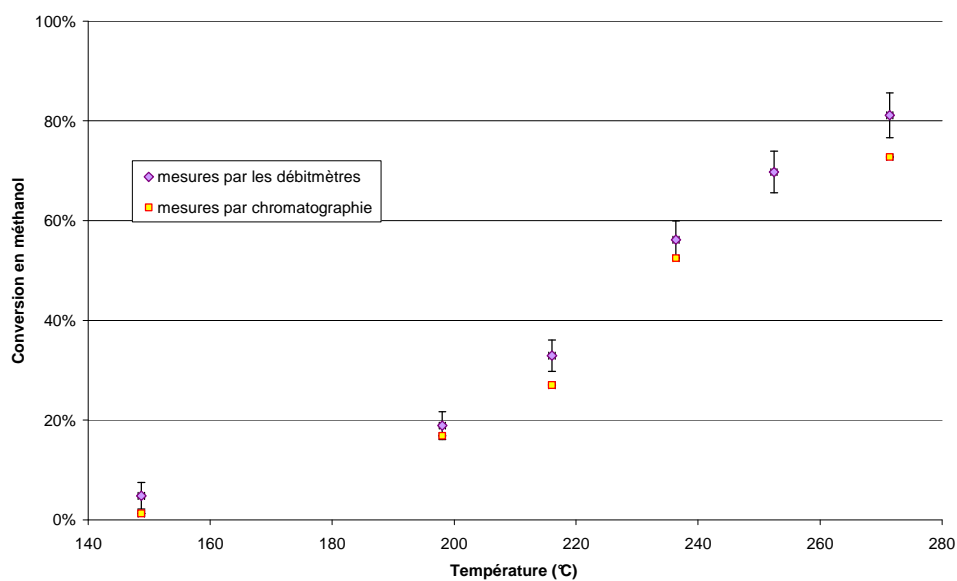


Figure E.17 : Conversion en méthanol en fonction de la température pour le lit fixe avec $p_s= 2$ bar rel., $F_{\text{méthanol}}=1,08.10^{-3}$ mol.s⁻¹ et $Q_{N_2}=5$ NL.min⁻¹ : comparaison des résultats obtenus par les mesures faites avec la chromatographie en phase gazeuse et avec les débitmètres

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Agar D.W.** (1999) *Multifunctional reactors: old preconceptions and new dimensions*. Chemical Engineering Science, 54, 1299-1305.
- Agrell J., Birgersson H. and Boutonnet M.** (2002) *Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation*. Journal of Power Sources, 106, 249-257.
- Amphlett J.C., Creber K.A.M., Davis J.M., Mann R.F., Peppley B.A. and Stokes D.M.** (1994) *Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 19, 131-137.
- Amphlett J.C., Mann R.F., and Peppley B.A.** (1996) *Performance and operating characteristics of methanol steam-reforming catalysts for on-board fuel-cell hydrogen production*. Hydrogen energy progress XI (International Association for Hydrogen Energy), 1737-1743.
- Anderson J.B.** (1963) *A criterion for isothermal behaviour of a catalyst pellet*. Chemical Engineering Science, 18, 147-148.
- Beavers G.S. and Sparrow E.M.** (1969) *Non-Darcy flow through fibrous porous media*. Journal of Applied Mechanics, Transaction of the ASME, 711-714.
- Brown L.F.** (2001) *A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles*. International Journal of Hydrogen Energy, 26, 381-397.
- Calderbank P.H. and Pogorski L.A.** (1957) *Heat-transfer in packed beds*. Chemical Engineering Research and Design, 35a, 195-207.
- Catillon S., Louis C. and Rouget R.** (2004) *Development of new Cu⁰-Zn^{II}/Al₂O₃ catalyst supported on copper metallic foam for the production of hydrogen by methanol steam reforming*. Topics in Catalysis, 30/31, 463-467.
- Charpentier J.C.** (2005) *Four main objectives for the future of chemical and process engineering mainly concerned by the science and technologies of new materials production*. Chemical Engineering Journal, 107, 3-17.
- Choi Y. and Stenger H.G.** (2002) *Fuel cell grade hydrogen from methanol on a commercial Cu/ZnO/al₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 38, 259-269.
- de Wild P.J. and Verhaak M.J.F.M.** (2000) *Catalytic production of hydrogen from methanol*. Catalysis Today, 60, 3-10.
- Ferrouillat S.** (2004) *Etude du micro-mélange pour la caractérisation des performances d'échangeurs-réacteurs compacts multifonctionnels*. Doctorat de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes.
- Geissler K., Newson E., Vogel F., Truong T.B., Hottinger P. and Wokaun A.** (2001) *Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell applications*. Physical Chemistry Chemical Physics, 3, 289-293.

- Giroux T., Hwang S., Liu Y., Ruettinger W. and Shore L.** (2004) *Monolithic structures as alternatives to particulate catalysts for the reforming of hydrocarbons for hydrogen generation*. Applied Catalysis B: Environmental, 55, 179-194.
- Görke O., Pfeifer P., and Schubert K.** (2002) *Determination of kinetic data of exothermic reactions in the isothermal microstructure reactor based on the example of catalyzed oxidation of hydrogen*. 6th International Conference on Microreaction Technology (AIChE), 262-272.
- Hayes R.E., Liu B., Moxom R. and Votsmeier M.** (2004) *The effect of washcoat geometry on mass transfer in monolith reactors*. Chemical Engineering Science, 59, 3169-3181.
- Jiang C.J., Trimm D.L. and Wainwright M.S.** (1993^a) *Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts*. Applied Catalysis A: General, 93, 245-255.
- Jiang C.J., Trimm D.L. and Wainwright M.S.** (1993^b) *Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis A: General, 97, 145-158.
- Karim A., Bravo J. and Datye A.** (2005^a) *Nonisothermality in packed bed reactors for steam reforming of methanol*. Applied Catalysis A: General, 282, 101-109.
- Karim A., Bravo J., Gorm D., Conant T. and Datye A.** (2005^b) *Comparison of wall-coated and packed-bed reactors for steam reforming of methanol*. Catalysis Today, 110, 86-91.
- Kays W.M. and London A.L.** (1984) *Convective heat and mass transfer*. McGraw-Hill, New York.
- Kim S.Y., Kim J.H. and Byung H.K.** (1998) *Effect of porous fin plate-fin heat transfer exchanger*. Proceeding of ASME, 3, 477-482.
- Kim S.Y., Peak J.W. and Kang B.H.** (2000) *Flow and heat transfer correlations for porous fin in plate-fin heat exchanger*. Transactions of the ASME, 122, 572-578.
- Kirillov V.A., Kuzin N.A., Mescheryakov V.D. and Drobyshovich V.I.** (2001) *Catalytic heat-exchanger reactor for strongly exothermic reactions*. Chemical Engineering Science, 56, 381-386.
- Kirillov V.A., Kuzin N.A., Shigarov A.B., Danilova M.M. and Drobyshovich V.I.** (1998) *Catalytic heat-exchanger reactor for strongly isothermal reactions*. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 32, 379-389.
- Kolodziej A. and Lojewska J.** (2007) *Short-channel structured reactor for catalytic combustion: design and evaluation*. Chemical Engineering and Processing, 46, 637-648.
- Kunii D. and Levenspiel O.** (1969) *Fluidization engineering*. Wiley, New York.
- Lane J.C. and Loehrke R.I.** (1980) *Leading edge separation from a blunt plate at low Reynolds number*. Journal of Fluids Engineering, 102, 494-496.
- Lee J.K., Ko J.B. and Kim D.H.** (2004) *Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: kinetics and effectiveness factor*. Applied Catalysis A: General, 278, 25-35.
- Lu T.J., Stone H.A. and Ashby M.F.** (1998) *Heat transfer in open-cell metal foams*. Acta Materialia, 46, 71-80.
- Manglik R.M. and Bergles A.E.** (1995) *Heat transfer and pressure drop correlations for rectangular offset strip fin compact heat exchanger*. Experimental Thermal and Fluid Science, 10, 181.

- Mears D.E.** (1971) *Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors*. Journal of Catalysis, 20, 127-131.
- Mears D.E.** (1971) *Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors*. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 10, 541-547.
- Michel F.** (2003) *Optimisation des échangeurs compacts à ailettes: Etude numérique et expérimentale*. Doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble
- Montillet A.** (1992) *Etude et modélisation de l'écoulement à travers des milieux poreux réticulés - Application à l'utilisation des mousses métalliques dans les réacteurs électrochimiques*. Doctorat de l'Ecole Centrale de Nantes.
- Naccache C.** (2007) *Catalyse hétérogène dans les procédés industriels*. Techniques de l'Ingénieur, J1 255, 1-13.
- Ota T., Asano Y. and Okawa J.I.** (1981) *Reattachment length and transition of separated flow over blunt flat plates*. Bulletin of the JSME, 24.
- Pan L. and Wang S.** (2005) *Methanol steam reforming in a compact plate-fin reformer for fuel-cell systems*. International Journal of Hydrogen Energy, 30, 973-979.
- Peerhossaini H.** (2006) *Higher heat transfer efficiency in laminar structured boundary layers than in turbulent boundary layers*. Annals of the Assembly for International Heat Transfer Conference 13.
- Peppley B.A., Amphlett J.C., Kearns L.M. and Man** (1999^a) *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network*. Applied Catalysis A: General, 179, 21-29.
- Peppley B.A., Amphlett J.C., Kearns L.M. and Mann R.F.** (1999^b) *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2: A comprehensive kinetic model*. Applied Catalysis A: General, 179, 31-49.
- Perry R.H. and Green D.W.** (1997) *Perry's chemical engineers' handbook, 7th ed.* Mc Graw Hill, International Edition.
- Reid R.C., Prausnitz J.M. and Poling B.E.** (1987) *The properties of gases and liquids*. Mac Graw Hill, New York.
- Reuse P.** (2003) *Production d'hydrogène dans un réacteur microstructuré: couplage thermique entre le steam reforming et l'oxydation totale du méthanol*. Doctorat de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Reuse P., Renken A., Haas-Santo K., Görke O. and Schubert K.** (2004) *Hydrogen production for fuel cell application in an autothermal micro-channel reactor*. Chemical Engineering Journal, 101, 133-141.
- Rodrigues E.L., Marchi A.J., Apesteguia C.R. and Bueno J.M.C.** (2005) *Promoting effect of zinc on the vapor-phase hydrogenation of crotonaldehyde over copper-based catalysts*. Applied Catalysis A: General, 294, 197-207.
- Samms S.R. and Savinell R.F.** (2002) *Kinetics of methanol-steam reformation in an internal reforming fuel cell*. Journal of Power Sources, 112, 13-29.

Santacesaria E. and Carrà S. (1983) *Kinetics of catalytic steam reforming of methanol in a CSTR reactor*. Applied Catalysis, 5, 345-358.

Sasaki K. and Kiya M. (2007) *Three-dimensional vortex structure in a leading-edge separation bubble at moderate Reynolds numbers*. Journal of Fluids Engineering, 113, 405-410.

Schweich D. (2001) *Génie de la réaction chimique*. Tec & Doc, Paris.

Seo Y-S, Jeong N-J and Song K-S (2003) *Characteristics of surface reaction and heat transfer in a catalytic heat exchanger*. Chemical Engineering Journal, 95, 101-111.

Seo Y-S, Yu S-P., Cho S-J. and Song K-S (2003) *The catalytic heat exchanger using catalytic fin tubes*. Chemical Engineering Science, 58, 43-53.

Shah R.K. and Bhatti M.S. (1987) *Handbook of single phase convective heat transfer*. John Wiley & Sons, New York.

Shah R.K. and London A.L. (1978) *Laminar flow forced convection in ducts*. Advances in Heat Transfer, Academic Press.

Sundaresan M., Ramaswamy S., and Moore R.M. (2001) *Steam reformer / burner integration and analysis for an indirect methanol fuel cell vehicle fuel processor*. SAE world conference, 69-75.

Tadrist L., Miscevic M., Rahli O. and Topin F. (2004) *About the use of fibrous materials in compact heat exchangers*. Experimental Thermal and Fluid Science, 28, 193-199.

Takahashi K., Takezawa N. and Kobayashi H. (1982) *The mechanism of steam reforming of methanol over a copper-silica catalyst*. Applied Catalysis, 2, 363-366.

Thomas C.E., James B.D., Lomax F.D.Jr and Kuhn I.F.Jr (2000) *Fuel options for fuel cell vehicle: hydrogen, methanol or gasoline?* International Journal of Hydrogen Energy, 25, 551-567.

Trambouze P. and Euzen J-P. (2002) *Les réacteurs chimiques de la conception à la mise en oeuvre*. Technip, Paris.

Trambouze P. *Réacteurs chimiques - Technologie*. Techniques de l'Ingénieur, J4 020, 1-31.

Villermaux J. (2004) *Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs*. Tec & Doc, Paris.

Westerterp K.R. (1992) *Multifunctional reactors*. Chemical Engineering Science, 47, 2195-2206.

Zanfir M. and Gavrilidis A. (2001) *Modelling of a catalytic plate reactor for deshydrogenation - combustion coupling*. Chemical Engineering Science, 56, 2671-2683.

Zanfir M. and Gavrilidis A. (2002) *Parametric sensitivity in catalytic plate reactors with first-order endothermic-exothermic reactions*. Chemical Engineering Journal, 86, 277-286.

Zanfir M. and Gavrilidis A. (2003) *Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor*. Chemical Engineering Science, 58, 3947-3960.

Site Internet de la société française de chimie : <http://www.sfc.fr/>

ABSTRACT

EXPERIMENTAL STUDY AND MODELLING OF A MULTIFUNCTIONAL COMPACT HEAT EXCHANGER IN CATALYTIC REACTION

Process engineering design is based on four principles: compactness, cost, security and environmental compatibility. These principles are well suited with those of sustainable development. In many chemical industrial processes, four main operations are considered: mixing, reaction, heat transfer and separation. Currently, these operations are carried out in separate devices. Thus the purpose of multifunctional heat exchangers is to combine at least two operations in one device. The term heat exchanger- reactor usually includes two processes, the chemical reaction and the heat transfer.

The aim of this study is to demonstrate the interest of using compact heat exchangers (metallic fins or foam) for catalytic reactions in process engineering. In this case, the heat exchanger is designed as a catalytic reactor, so its walls support the catalyst and the wall heat flux controls the rate of reaction.

First, thermal hydraulic phenomena have been experimentally investigated to characterize the heat-exchanger-reactor. This study allows to establish specific correlations for each structure.

Therefore, the hydrogen production by methanol steam reforming has been selected as a model reaction to test performance of heat exchanger-reactor. Several coating techniques have been tested. Then, a systematic study with the chosen catalyst has been done for each structure to compare there chemical performances.

Finally, the development and qualification of a mathematical model based on a series of CSTRs have been carried out to represent and describe the experiments. This modelling has been used to design a heat exchanger-reactor prototype to supply a fuel cell for a car.

Key words :

Heat exchanger-reactor – multifunctional – compact – catalytic reaction – fins – metallic foam – methanol steam reforming

AUTEUR : Aurélie GUICHARD

TITRE : Etude expérimentale et modélisation d'échangeurs compacts multifonctionnels en réaction catalytique

DIRECTEUR DE THESE : M. GOURDON C. et M. PEERHOSSAINI H.

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : CEA Grenoble, le 8 novembre 2007

RESUME

Ce travail a pour objectif de démontrer l'intérêt de l'utilisation de structures d'échangeur compact telles que les ailettes ou les mousses métalliques pour les réactions catalytiques endothermiques gaz / solides.

L'échangeur-réacteur utilisé a tout d'abord été caractérisé d'un point de vue hydrodynamique et thermique. Ce travail a conduit à l'établissement de corrélations spécifiques à chaque structure interne. Le vapo-reformage du méthanol a ensuite été choisi comme réaction modèle afin de tester les performances de l'appareil engagé en réaction catalytique hétérogène. Plusieurs revêtements catalytiques ont été testés et, le choix du catalyseur effectué, une étude en réaction de chaque structure a été réalisée afin de comparer les performances des géométries envisagées.

Enfin, une simulation numérique basée sur un modèle de réacteurs parfaitement agités continus en cascade et tenant compte des phénomènes contrôlant la réaction catalytique hétérogène, a été validée par les études expérimentales. Cette modélisation a permis de dimensionner un prototype d'échangeur-réacteur dans le cadre de l'alimentation d'une pile à combustible pour une automobile.

Mots clés :

Echangeur-réacteur – multifonctionnel - échangeur de chaleur - réacteur catalytique hétérogène – ailettes - mousses métalliques – vapo-reformage du méthanol

École doctorale : Transferts, dynamique des fluides, énergétique et procédés

Spécialité : Génie des procédés et de l'environnement

Thèse préparée au Commissariat à l'Energie Atomique de Grenoble, LETH, 17 rue des
Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9

Thèse cofinancée par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME)